

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

COMPOSES DE COORDINATION ENTRE HALOGENURES D'ANTIMOINE
ET HALOGENURES DE GALLIUM.

par

Elie CHEMOUNI

Licencié ès Sciences
Ingénieur-Chimiste

Soutenue le 28 Septembre 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY :	M. A. POTIER,	Président
	M. R. GAUFRÈS,	} Assesseurs
	M. M. MAURIN,	

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

COMPOSES DE COORDINATION ENTRE HALOGENURES D'ANTIMOINE
ET HALOGENURES DE GALLIUM.

par

Elie CHEMOUNI

Licencié ès Sciences
Ingénieur - Chimiste

Soutenue le 28 Septembre 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY :	M. A. POTIER,	Président
	M. R. GAUFRÈS,	} Assesseurs
	M. M. MAURIN,	

UNIVERSITEIT LEIDEN

INSTITUT DE RECHERCHES

1951

PROFESSEUR DE RECHERCHES
ET DE RECHERCHES DE RECHERCHES

COMPTES DE RECHERCHES DE RECHERCHES
ET RECHERCHES DE RECHERCHES



PROFESSEUR DE RECHERCHES DE RECHERCHES

PROFESSEUR DE RECHERCHES DE RECHERCHES
ET RECHERCHES DE RECHERCHES

LISTE DES PROFESSEURS

Doyen : P. DUMONTET

Assesseurs : Ch. SAUVAGE - M. MAURIN

Doyen honoraire : P. MATHIAS

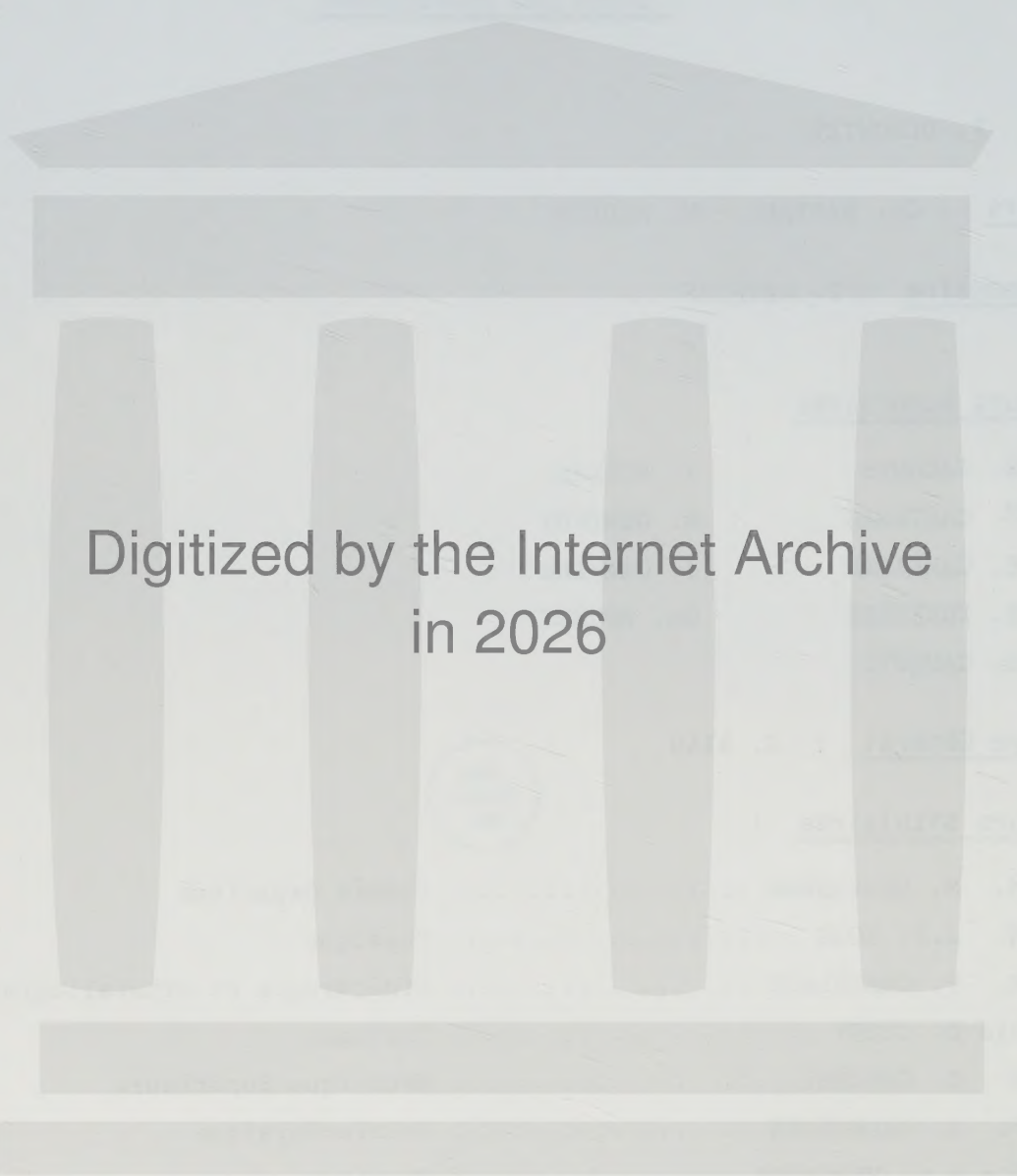
Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULAS
M. CASTERAS	G. DENIZOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET
G. CAUQUIL	

Secrétaire Général : E. SIAU

Professeurs titulaires :

M. M. MOUSSERON	Chimie Organique
M. J.P. ROIG	Physique
M. P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Mle O. TUZET	Zoologie
M. G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN	Chimie-Physique
Mle A.M. VERGNOUX	Physique
M. J. AVIAS	Géologie
M. P. VIELES	Chimie
M. J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
M. E. KAHANE	Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU	Mécanique rationnelle
M. B. CHARLES	Mathématiques Pures
M. R. JOUTY	Physique
M. P. DUMONTET	Physique



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548307_0021

M. R. LEGENDRE	Zoologie
M. I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M. A. CASADEVALL	Chimie Organique
M. B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M. J. ROBIN	Physique
M. A. POTIER	Laboratoire des Acides Minéraux
M. R. LAFONT	Physique
M. R. JACQUIER	Chimie
M. J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M. J. REGNIER	Chimie
Mme J. CHARLES	Mathématiques
M. P. CAILLON	Physique
M. J. ROUZAUD	Chimie
M. Ch. SAUVAGE	Botanique
M. H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme G. VERNET	Biologie Animale
M. L. CECCHI	Physique
M. H. ANDRILLAT	Astronomie
M. M. SAVELLI	Physique
M. M. MATTAUER	Géologie
M. L. EUZET	Zoologie
M. C. DELOUPY	Physique
M. L. GRAMBAST	Botanique
M. A. BONNET	Botanique
M. G. LAMATY	Chimie
M. R. MARTY	Psychophysiologie

Professeurs sans chaire :

Mme M.L. DE POUQUES	Botanique (C.S.U. P.)
M. P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
M. G. TOURNE	Chimie
M. J. REMY	Géologie

M. P. DEMANGEON Géologie
 Mme S. ROBIN Physique
 Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET Géologie (C.S.U. P.)
 M. E. GROUBERT Physique
 Mme H. GUASTALLA Biologie Physico-Chimique
 M. F. PROUST Géologie
 Mlle A. BAILLETTE Mathématiques (C.S.U. P.)
 M. A. BASSOMPIERRE Physique
 M. M. MAURIN Chimie
 M. N. ROBY Mathématiques
 Mme N. PARIS Physiologie végétale
 M. J. PARIS Zoologie
 M. R. GAUFRES Chimie
 M. J. SOULIER Chimie (C.S.U. P.)
 M. G. BOUGNOT Physique
 M. R. LENEL Biologie Animale

Professeurs associés :

M. E. AKUTOWICZ Mathématiques
 M. A. MICALI Mathématiques
 M. C. VAGO Biologie Animale
 M. K. KOHLER Biochimie

Maîtres de Conférences :

M. P. MOLINO Mathématiques
 M. Y. GUITTON Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
 M. G. BOMBRE Physique (C.S.U. P.)
 M. C. PUISSEGUR Biologie Animale (C.S.U. P.)
 M. P. VIALLET Chimie (C.S.U. P.)
 M. J.M. MORETTI Chimie
 M. L. THALER Géologie
 M. J. LEGRAND Physiologie Animale
 M. M. ROUZEYRE Physique

M. P. SABATIER	Mathématiques
M. Ch. CASTAING	Mathématiques
M. J.D. BAYLE	Physiologie Animale
Mme M. HAKIM	Mathématiques
M. R. HAKIM	Mathématiques
M. M. BAUSSET	Mathématiques (C.S.U. P.)
M. G. LOUPIAS	Mathématiques
M. G. MASCHERPA	Chimie
M. C. GOUT	Physique
M. R. JONARD	Botanique
M. F. LAPSCHER	Physique
M. C. COMBES	Zoologie (C.S.U. P.)
M. B. BRUN	Chimie Physique
M. M. DENIZOT	Biologie Végétale
M. L. KAISER	Physique (C.S.U. P.)
M. L. GIRAL	Chimie
M. A. COMMEYRAS	Chimie
M. M. AMANIEU	Sciences et Techniques de l'Eau (Hydrobiologie et Mariculture)

Maître de Conférence associé :

M. Y. CORMARY	Géologie
---------------------	----------

Chargés d'enseignement :

M. M. LEFRANC	Mathématiques
M. R. MARTY	Mathématiques
M. PIETASANTA	Chimie

INSTITUT UNIVERSITAIRE DE TECHNOLOGIE

Professeur titulaire :

M. R. CORRIU	Chimie
--------------------	--------

Maîtres de Conférences :

M. CANO Physique
M. FILLARD Physique
M. GARCIA Métallurgie - Génie Mécanique
M. J.P. TRILLES Biologie
M. G. BORDURE Physique
M. L. LASSABATERE Electricité - Electronique
M. G. LECOY Génie Electrique
M. J.P. TRILLES Biologie Appliquée

Maître de Conférence associé :

M. JOUANNA Génie Civil

Chargé d'Enseignement :

M. ESCOUFIER Mathématiques

A Monsieur le Professeur A. POTIER

A Madame J. POTIER Maître de Recherches

Hommage de mon profond respect

A ma femme

A mon fils

A mes parents

Ce travail a été effectué au laboratoire des Acides Minéraux de la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de Monsieur le Professeur A.POTIER.

Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude pour l'intérêt constant et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer, et qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie tout particulièrement Madame J.POTIER, Maître de Recherches, pour son aide précieuse.

Je ne saurais oublier Monsieur le Professeur R.GAUFRES qui, au cours des séances d'étude sur la "théorie des groupes" m'a donné les bases nécessaires pour entreprendre la partie spectroscopique de ce travail.

Que Monsieur le Professeur M.MAURIN qui m'a fait l'honneur d'accepter d'être membre de ce jury, trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes camarades du laboratoire, et en particulier à J.MOUNIER, JC.NICOLAS, et R.MARQUIER pour l'aide effective et le climat cordial dont j'ai toujours été entouré.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

I - ETUDE THERMODYNAMIQUE DES INTERACTIONS DES HALOGENURES DE GALLIUM ET DES HALOGENURES D'ANTIMOINE.

I-1) Systèmes $\text{GaX}_3\text{-SbX}_3$ - Equilibres liquide-solide et calorimétrie de fusion.

I-2) Systèmes mixtes $\text{GaX}_3\text{-SbX}'_3$ - Echanges d'halogènes.

I-3) Essai d'interprétation thermodynamique quantitative de ces interactions.

II - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DES INTERACTIONS DES HALOGENURES DE GALLIUM ET DES HALOGENURES D'ANTIMOINE.

II-1) Spectroscopie de vibration des trihalogénures d'antimoine cristallisés.

II-2) Spectroscopie de vibration des dihalogénures de gallium cristallisés.

II-3) Spectroscopie de vibration des trihalogénures de gallium cristallisés.

II-4) Structure de l'ion heptachlorodigallate et des ions analogues en spectroscopie de vibration.

II-5) Mode d'association des halogénures doubles de gallium et d'antimoine : GaX_3 , SbX_3 .

ANNEXE : Données sur la structure cristalline du tribromure de gallium dimère.

CONCLUSION

INTRODUCTION

Les interactions entre les halogénures accepteurs du groupe III B et les halogénures du groupe V B, ont fait l'objet de nombreux travaux. Cependant, les données bibliographiques concernent presque exclusivement les halogénures des éléments de début de colonne BX_3 ou AlX_3 et PX_3 ou AsX_3 ; rares sont les études portant sur les éléments plus lourds, parmi lesquelles on peut citer principalement celles de Greenwood.

L'étude présente est une contribution à cet ensemble de recherches et porte plus particulièrement sur la réactivité des composés de l'antimoine en présence de ceux du gallium, SbX_3 et GaX_3 dans lesquels X est successivement le chlore, le brome et l'iode. Les fluorures n'ont pas été étudiés dans cette série dont ils diffèrent par leur caractère ionique prédominant.

Les trihalogénures d'éléments III B (BX_3 , AlX_3 , GaX_3 , InX_3) sont des acides de Lewis, les trihalogénures d'éléments V B (PX_3 , AsX_3 , SbX_3) se comportent quant à eux, soit comme des bases, soit comme des acides de Lewis, ce caractère acidobasique variant avec l'halogène. On peut donc considérer dans cette étude que l'halogénure de gallium joue le rôle d'indicateur de basicité pour l'halogénure d'antimoine.

Le problème est cependant plus complexe, car dans l'hypothèse où le caractère basique de l'halogénure d'antimoine est nettement défini (par la formation d'un composé stable entre GaX_3 et SbX_3 , par exemple, se pose alors la question de la détermination du centre nucléophile dans la molécule SbX_3 : est-ce l'atome d'antimoine qui fournit une paire électronique au gallium, ou bien, est-ce l'halogène ?

La première partie de ce travail sera donc consacrée à l'étude thermodynamique des interactions entre GaX_3 et SbX_3 dans le cas où l'halogène lié au gallium est identique (binaire simple) ou différent (binaire mixte) de celui lié à l'antimoine, et dans la seconde partie, sera déterminée par spectroscopie de vibration, le mode d'association des composés définis mis en évidence lors de la recherche systématique précédente.

PREMIERE PARTIE

ETUDE THERMODYNAMIQUE
DES INTERACTIONS DES HALOGENURES DE GALLIUM
ET DES HALOGENURES D' ANTIMOINE

N° 87. — Systèmes halogénures de gallium, halogénures d'antimoine. (Équilibres liquide-solide et calorimétrie de fusion),

par Élie CHEMOUNI, Marie-Hélène MAGLIONE et Antoine POTIER.

(Laboratoire des acides minéraux, associé au CNRS, Faculté des Sciences de Montpellier.)

(Manuscrit reçu le 28.7.69.)

Ces systèmes (chlorures, bromures et iodures) donnent tous dans l'état solide un composé défini à fusion congruente GaSbX_3 . Les diagrammes de phases sont établis; le chlorure double est le plus stable. Les enthalpies de fusion des halogénures simples et des trois halogénures doubles sont mesurées, ainsi que les chaleurs spécifiques des solides et des liquides. La compatibilité des diagrammes d'équilibres liquide-solide et des mesures calorimétriques est démontrée par le test des tangentes autour des invariants.

Introduction.

Les propriétés de l'antimoine III qui, dans les composés antimoniés peut se comporter tantôt comme un donneur assez faible tantôt comme un accepteur, sont assez mal connues. Par ailleurs, les systèmes donneur-accepteur où l'accepteur est un halogénure d'aluminium ou de gallium ont fait l'objet d'études nombreuses, quoique la chimie des premiers soit plus complète.

On peut donc penser que les halogénures de gallium au même titre que ceux d'aluminium doivent pouvoir servir d'indicateurs de basicité pour les halogénures d'antimoine.

Le but poursuivi dans ce travail est l'étude de ces interactions. Cependant, ce premier mémoire est uniquement consacré à l'étude des équilibres liquide-solide des couples $\text{GaX}_3\text{-SbX}_3$ et à celle de la thermochimie de changement de phase des composés rencontrés, de façon à fournir une base à des discussions ultérieures.

On doit noter que la bibliographie concernant les propriétés physiques des composés GaX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I) et SbX_3 est encore disparate, et que par ailleurs on sait peu de chose sur les binaires. On ne relève en fait sur ce second sujet que deux mémoires : l'un dû à CHETRIEN et COUTURIER (1), publié peu de temps après une note de séance de l'un de nous (2), met en évidence dans l'état solide le composé $\text{GaCl}_3\text{-SbCl}_3$, alors que l'autre dû à FEDOROV (3) est consacré à la non existence de composé entre GaI_3 et SbI_3 .

1. — Préparation des produits de base.

Les produits ont tous été préparés ou purifiés, ce sont :

— Le trichlorure, le tribromure et le triiodure de gallium.

— Le trichlorure, le tribromure et le triiodure d'antimoine.

Trichlorure de gallium.

Dans son principe, la méthode utilisée est celle de JOHNSON et HASKEW (4). Le chlorant est $\text{HCl}_{(g)}$:



L'appareil utilisé est différent. Il est représenté sur la figure 1. Le chlorure d'hydrogène (Péchiney à 99,9 % et $\text{H}_2\text{O} < 0,025 \%$) barbote dans plusieurs pièges à acide sulfurique puis après passage dans un rotamètre E (débit : 30-50 ml/mn) réagit sur le gallium liquide (Péchiney 3 N) placé dans le ballon B (manteau chauffant maintenu à 120 °C), puis passe dans le piège C (— 78 °C) où est récupérée une partie du produit formé, entraîné en cours de préparation. D est un piège de garde à acide sulfurique.

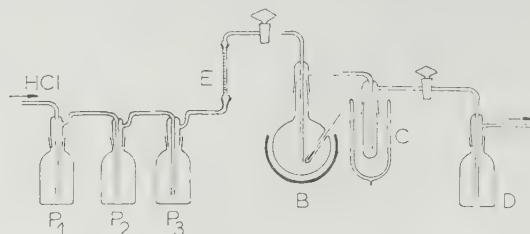


Fig. 1. — Appareil de synthèse de GaCl_3 .

Ces rodages sont munis de rodets en téflon; les robinets sont à clés en téflon.

En fin d'opération GaCl_3 de B est transféré dans un appareil qui permet de remplir des tubes à fusion de zone que l'on scelle sous vide.

Le produit est ensuite ultra purifié par fusion de zone. Pour 3 à 4 g de gallium la réaction est complète en 7 h et donne environ 7 à 9 g (calculé 7,4 à 10) de trichlorure. On en donne plus loin quelques caractéristiques.

Tribromure de gallium.

Alors que JOHNSON et PARSONS (5) procèdent à l'union directe des constituants, selon une réaction très exothermique qui s'amorce dès 0 °C, on a préféré travailler dans des conditions beaucoup plus douces en faisant passer $\text{Br}_2(\text{g})$ dilué dans l'azote, gaz vecteur, sur $\text{Ga}(\text{liq.})$ à 150 °C. Ceci est comparable au procédé de KLEMM et TILK (6) et de GREENWOOD et WORALL (7) qui n'ont donné qu'une description succincte de leur méthode.

L'appareil utilisé ici est assez semblable à celui utilisé pour la préparation du trichlorure (fig. 2).

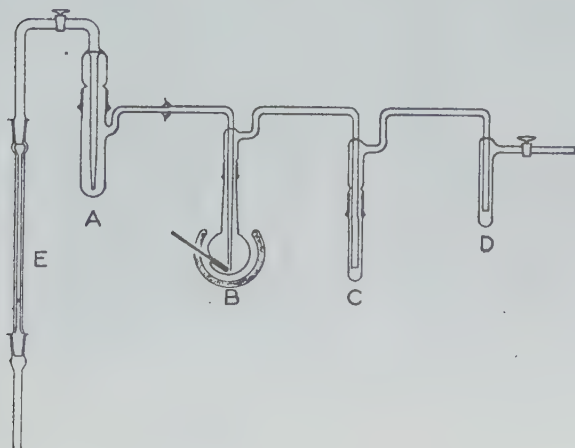


Fig. 2. — Appareil de synthèse de GaBr_3 .

Le brome liquide est placé dans le barboteur A où passe un courant d'azote « R ». Deux pièges à — 180 °C (air liquide) retiennent le brome qui n'a pas réagi.

On place 10 ml de brome en A. On chauffe le gallium dans B jusqu'à 130 °C (supérieure à la température de fusion de GaBr_3). On fait alors circuler l'azote et on diminue le chauffage de B de façon à ce que la réaction s'auto-entretienne à 150 °C. La fin de la réaction est marquée par l'apparition de vapeurs de brome à la sortie de B.

Pour 3,7 g de Ga et un débit d'azote de 40 ml/mn, Br_2 liquide étant à température ambiante on obtient en 7 h, 15,8 g de GaBr_3 (16,5 calculé). Il reste toujours une petite boule de Gallium au contact du tribromure.

Le produit obtenu, d'abord distillé sous vide, est ensuite purifié comme GaCl_3 , par fusion de zone.

Triiodure de gallium.

A la suite de plusieurs auteurs [JOHNSON et PARSONS (5), GREENWOOD et WADE (8)] il a été fait appel à l'union sous vide des éléments. L'appareil a néanmoins été modifié (fig. 3).

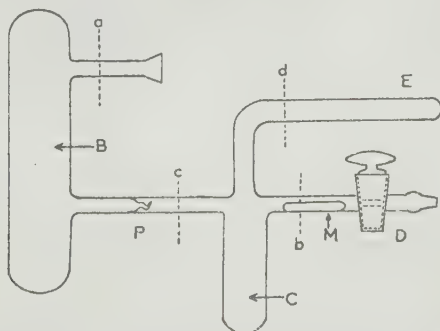


Fig. 3. — Appareil de synthèse de GaI_3 .

Environ 3 g de gallium et la quantité stoechiométrique correspondante d'iode bisublimé sont placés en B qui est ensuite scellé en (a). La réaction amorcée à 100-120 °C se déclanche et la chaleur dégagée autoentretient la température. La réaction atteint 80 % de degré d'avancement en quelques minutes. Elle n'est complète qu'en plusieurs heures après que l'on ait progressivement élevé la température jusqu'à 250 °C.

La purification ultime de GaI_3 consiste, après cassage de la pointe (P) en une distillation sous vide de B vers C, suivie d'une sublimation vers le compartiment E. Le produit obtenu est au moins à 99,8 % et il n'est pas possible de l'améliorer par fusion de zone.

Trichlorure et tribromure d'antimoine.

SbCl_3 (U.C.B. pour analyse) et SbBr_3 (BDH pour analyse) sont purifiés par distillation sous vide dans un ballon surmonté d'une rampe horizontale à 3 tubes récepteurs. La tête de distillation est réceptionnée dans le tube le plus éloigné. Après remplissage, les deux autres tubes sont scellés.

Les produits obtenus sont ultrapurifiés par fusion de zone.

Triiodure d'antimoine.

Il est obtenu par la méthode de BILTZ et SAPPER (9) par action directe en milieu toluène desséché de l'iode bisublimé sur l'antimoine métallique pulvérisé suivie d'une cristallisation fractionnée. On procède ensuite à une recristallisation dans le toluène suivie d'une élimination sous vide du toluène (48 h). Le produit obtenu a une pureté supérieure à 99,8 %.

II. — Équilibres liquide-solide.

A. — Méthode expérimentale.

Appareil.

Les diagrammes d'équilibres liquide-solide ont été déterminés par analyse thermique mixte à l'échauffement, méthode déjà largement décrite [voir par exemple G. MASCHERPA (10)].

La tête d'analyse thermique est représentée sur la figure 4. L'étanchéité des joints (a) est assurée par des rodets en téflon (hygroscopicité des trihalogénures); on a travaillé avec des thermocouples non protégés dans le cas du binaire des chlorures et des couples protégés pour les deux autres systèmes (agressivité des bromures et iodures).

Le dichromate de potassium qui ne subit aucune transformation dans le domaine étudié, est pris comme substance de référence. Les couples ont été étalonnés *in situ* par des montées en température à la fusion de la glace, la transition du sulfate de sodium décahydraté, et les fusions du naphthalène, de l'acide benzoïque et de l'étain.

Préparation des mélanges.

L'appareil de transfert représenté sur la figure 5 a été utilisé. Un robinet à double voie permet soit le séchage sous vide, soit l'entrée d'air préalablement desséché dans l'enceinte. On introduit le plus rapidement possible en boîte à gants un premier fragment de tube à fusion de zone de l'un des deux constituants. On fait le vide puis rétablit la pression atmosphérique d'air sec. On fait fondre la substance à l'épiradiateur, on sépare ensuite le tube d'expérience en boîte à gant pour le peser.

A l'aide d'un second appareil de transfert, on introduit le second constituant. Les mélanges sont parfaitement connus par pesée.

Remarque. La même technique a été utilisée pour remplir les tubes à fusion de zone. Ce sont les ampoules issues des distillations qui sont alors introduites dans l'appareil de transfert.

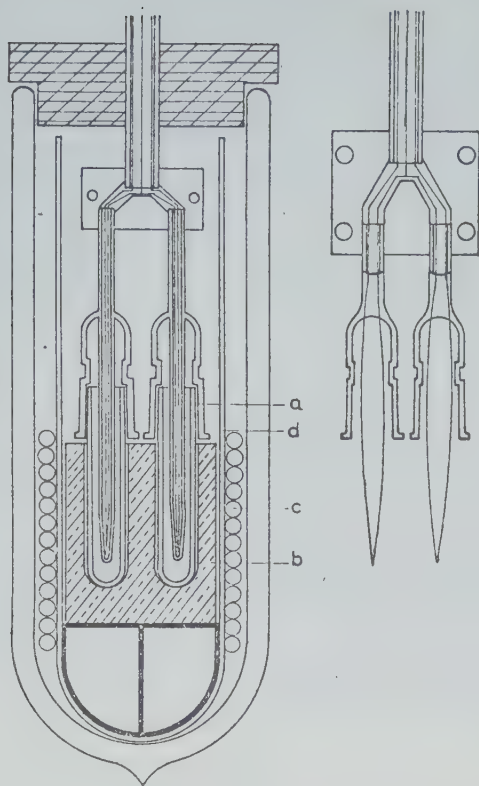


Fig. 4. — Tête de mesure en Analyse thermique mixte.
a) Rodets en téflon. c) Résistance chauffante.
b) Bloc de cuivre rouge. d) Tube de « Pyrex ».

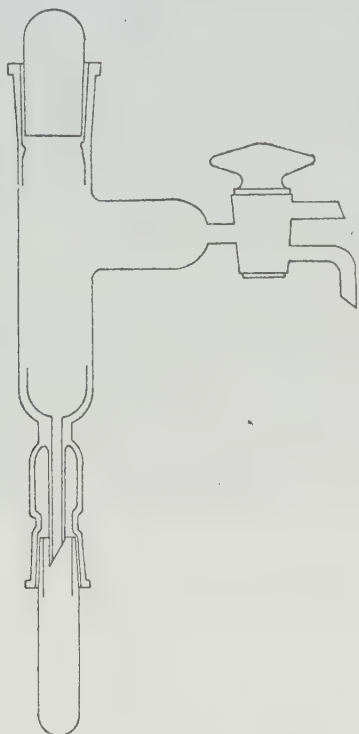


Fig. 5. — Appareil de transvasement sous atmosphère inerte.

Établissement d'une courbe.

Les mélanges sont ensuite fondus et homogénéisés à l'épiradiateur, le tube est rapidement mis en place sur la

tête d'analyse thermique, puis le mélange est brusquement refroidi en dessous de la température ambiante. Les analyses thermiques sont refaites trois fois à moins que des traitements spéciaux ne soient nécessaires.

B. — Diagrammes d'équilibre.

Aucun de ces trois diagrammes n'avait été étudié avant le début de ce travail. Cependant, après que nous ayons fait une communication préliminaire (2), a paru un mémoire de CHRETIEN et COUTURIER sur le binaire $\text{GaCl}_3\text{-SbCl}_3$ (1). Plus tardivement FEDOROV (3) a présenté un mémoire sur le binaire $\text{GaI}_3\text{-SbI}_3$.

Caractéristiques des diagrammes.

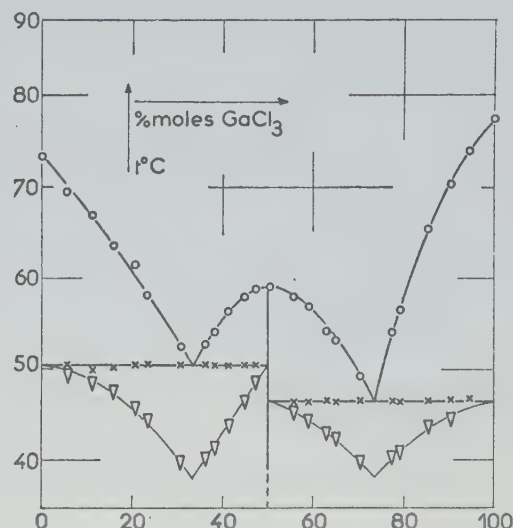


Fig. 6. — Diagramme des équilibres liquide-solide $\text{GaCl}_3\text{-SbCl}_3$.

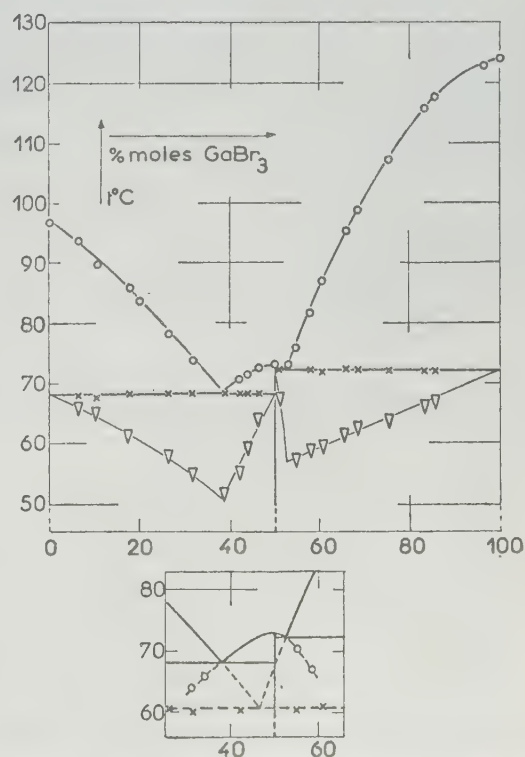


Fig. 7. — Diagramme des équilibres liquide-solide $\text{GaBr}_3\text{-SbBr}_3$.

quoiqu'il y ait un léger écart en ce qui concerne la fusion de GaSbCl_6 et les coordonnées de l'eutectique E_1 .

Par contre le diagramme $\text{GaI}_3\text{-SbI}_3$ de FEDOROV, quoique donnant une concentration eutectique (46 % GaI_3) qui correspond à l'eutectique métastable E_3 , indique une température $t_E = 120^\circ\text{C}$, inexplicable, et ne présente aucun composé mixte. On notera dans $\text{GaBr}_3\text{-SbBr}_3$, quelques points de fusion métastables de GaSbBr_6 , et dans $\text{GaI}_3\text{-SbI}_3$, deux fins de fusion métastables sur la branche de liquidus relative à GaI_3 .

Enfin, outre les phénomènes métastables, sont apparus dans le cas des iodures, des phénomènes de vitrification. Le palier des accidents exothermiques de recristallisation se situe aux environs de 108°C .

III. — Calorimétrie des composés définis.

L'absence de données concernant la thermochimie des halogénures de gallium et d'antimoine, en ce qui concerne les états condensés, a conduit à déterminer ou dans quelques cas, à redéterminer leurs enthalpies de fusion, ainsi que leurs chaleurs spécifiques dans les états liquide et solide. On a bien sûr étendu ces mesures aux halogénures doubles de formule générale GaSbX_6 , mis en évidence dans les binaires précédemment étudiés.

A. — Méthode expérimentale.

Appareil utilisé.

Les mesures ont été effectuées sur le microcalorimètre différentiel DCS-1 de Perkin-Elmer. L'étude théorique du fonctionnement de cet appareil a fait l'objet des mémoires de O'NEIL (22), WATSON et O'NEIL (23) et D. MASCHERPA (24).

C'est un enthalpimètre différentiel à compensation de puissance; cette puissance différentielle, amenée à varier automatiquement d'une manière continue, suivant les exigences énergétiques de l'échantillon en fonction de la température, est enregistrée. L'avantage de cette technique réside dans le fait que l'enregistrement comporte une grandeur intensive, la température, en abscisse, et une grandeur extensive, la puissance absorbée, en ordonnée.

Techniques de mesures et cellules.

Dans ce type de mesures, comme dans le cas de l'analyse thermique, l'hygroscopicité et l'agressivité des produits ont soulevé certaines difficultés techniques.

On a été conduit à fabriquer une cellule étanche, constituée d'un ensemble de quatre capsules en or de diamètre décroissant, s'imbriquant les unes dans les autres comme le montre la figure 9.

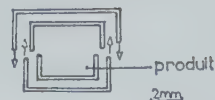


Fig. 9. — Cellule calorimétrique porte-échantillon.

Le produit est préalablement tamisé entre 80 et 100 meshes de façon à réduire au maximum l'influence des variations d'énergie superficielle. Il est ensuite introduit dans la plus petite capsule, sur laquelle s'emboîtent les différents couvercles. Toutes ces opérations sont effectuées en boîte à gants. Un ensemble identique de capsules vides constitue le corps de référence qui sert de base à la compensation de puissance du microcalorimètre.

Pour obtenir des résultats satisfaisants, il est nécessaire d'effectuer plusieurs expériences (une dizaine environ) et traiter les résultats expérimentaux par les méthodes statistiques classiques de calcul d'erreur.

B. — Résultats et discussion.

L'ensemble des déterminations expérimentales est présenté dans le tableau III. Les entropies de fusion ont en outre été calculées.

Les erreurs indiquées correspondent à 95 % de fiabilité.

Elles sont comparées en ce qui concerne les constituants, dans le tableau IV, aux données bibliographiques existantes.

DUMAS a discuté par ailleurs des données existantes en ce qui concerne GaCl_3 . L'accord entre ses mesures de tensions de vapeur et nos mesures calorimétriques est très bon. On peut considérer que la mesure d'enthalpie de fusion de GaI_3 due à RIEBLING est à éliminer, de même que celle du SbI_3 par SIME.

Il est prématuré en l'absence de données expérimentales sur les enthalpies de mélange de chercher à interpréter les enthalpies de fusion des composés 1 : 1. La figure 10 montre

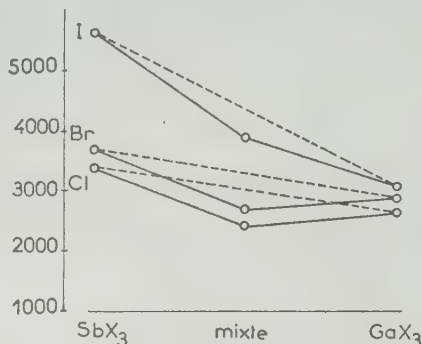


Fig. 10. — Enthalpies de fusion comparées.

TABLEAU III

Composé	Domaine de T° de mesure de C_p en $^\circ\text{K}$	C_p en cal/°mole	Domaine de T° de mesure de C_p en $^\circ\text{K}$	C_p en cal/°mole	T_{fus} en $^\circ\text{K}$	ΔH_{fus} en cal/°mole	ΔS_{fus} en cal/°mole
SbCl_3	310-330	$26,0 \pm 0,5$	360-380	$30,6 \pm 0,5$	347,0	$3\,370 \pm 40$	9,71
GaSbCl_6	300-320	$70,4 \pm 2,0$	350-370	$75,2 \pm 1,6$	332,4	$4\,840 \pm 60$	14,56
GaCl_3	310-330	$24,1 \pm 0,6$	370-390	$26,1 \pm 0,5$	351,0	$2\,660 \pm 30$	7,58
SbBr_3	330-350	$26,6 \pm 0,5$	380-400	$31,2 \pm 0,5$	369,9	$3\,690 \pm 30$	9,97
GaSbBr_6	300-320	$58,2 \pm 1,4$	360-380	$67,4 \pm 2,0$	346,2	$5\,380 \pm 60$	15,54
GaBr_3	350-370	$29,1 \pm 0,6$	410-430	$30,7 \pm 0,5$	397,3	$2\,890 \pm 30$	7,27
SbI_3	420-435	$28,8 \pm 0,8$	450-480	$32,8 \pm 0,8$	442,4	$5\,650 \pm 50$	12,77
GaSbI_6	370-390	$53,0 \pm 1,6$	430-450	$56,7 \pm 1,6$	419,3	$7\,760 \pm 100$	18,51
GaI_3	420-460	$30,8 \pm 0,8$	510-540	$32,9 \pm 0,5$	484,7	$3\,080 \pm 50$	6,35

TABLEAU IV

Composé	Fonction	Ce travail	Autres auteurs
GaCl ₃	ΔH_{fus} en cal/mole	2 660	5 200 (**) LAUBENGAYER et SCHIRMER (11) 2 750 $\pm$ 200 (**) DUMAS (25)
GaBr ₃	—	—	—
GaI ₃	ΔH_{fus}	3 080	3 900 (**) BREWER (26) 5 300 (**) RIEBLING et ERICKSON (27)
SbCl ₃	ΔH_{fus}	3 370	2 970 (*) TOLLOCZKO (28) 3 035 (*) Hertz (29)
SbBr ₃	$C_{p\text{sol}}$ $C_{p\text{liq}}$ ΔH_{fus}	26,0 30,6 3 690	10,3 + 51,1.10 ⁻³ T KELLEY (30) 31,9 KELLEY (30) 3 530 (*) TOLLOCZKO et MEYER (31)
SbI ₃	C_p ΔH_{fus}	26,6 5 650	17,2 + 29,3.10 ⁻³ T KELLEY (30) 5 450 $\pm$ 50 (*) CUBICCIOTTI et EDING (20)
	$C_{p\text{sol}}$ $C_{p\text{liq}}$	28,8 32,8	3 800 (**) S ³ ME (32) 17,0 $\pm$ 21,2.10 ⁻³ T CUBICCIOTTI et EDING (20) 34,3 CUBICCIOTTI et EDING (20)

(*) Mesures calorimétriques.

(**) Mesures de tension de vapeur.

néanmoins que celles-ci conservent une certaine mémoire de celles des corps purs, et qu'en particulier GaSbI₃ est anormal vis-à-vis de GaSbCl₃ et GaSbBr₃, tout comme SbI₃ l'est vis-à-vis de SbCl₃ et SbBr₃.

Plus instructive est, peut-être, l'évolution des chaleurs spécifiques des liquides et solides. Appelons ΔC_{p1}^M la chaleur spécifique de mélange pour le composé 1 : 1 dans l'état liquide.

$$\Delta C_{p1}^M = C_{p1}(\text{GaSbX}_3) - C_{p1}(\text{GaX}_3) - C_{p1}(\text{SbX}_3)$$

et de même ΔC_{p1}^M la chaleur spécifique de mélange dans l'état cristallisé. On obtient :

	$\Delta C_{p1}^M(l)$	$\Delta C_{p1}^M(c)$	$\Delta(\Delta C_{p1}^M)$
Cl.....	18,5	20,3	- 1,8
Br.....	5,5	2,5	+ 3,0
I.....	- 9,0	- 6,6	- 2,4

Ainsi les chaleurs spécifiques de mélange évoluent de la même façon pour le liquide et le solide, mais la stabilité du chlorure double décroît plus vite à température croissante que celle des bromures, et surtout que celle des iodures, puisque les chaleurs spécifiques de réaction indiquent le sens de la variation des enthalpies de réaction.

Il est certain que les solutions liquides 1 : 1 conservent une bonne mémoire de l'existence des composés 1 : 1 dans l'état solide; les $\Delta(\Delta C_{p1}^M)$ sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

C. — Cohérence thermodynamique.

La cohérence thermodynamique des diagrammes de phase et des données calorimétriques peut être appréciée à l'aide de relations assez peu utilisées dont Y. DUMAS (25) a donné une démonstration que l'on rappelle brièvement ici, et que l'on peut appeler le *test des pentes autour des invariants*. Dans le cas présent on a utilisé ce test pour chaque diagramme, aux invariants E₁ et E₂ stables et E₃ métastable.

Test de cohérence.

On démontre que dans le cas d'un composé solide $M = A_{\nu_1}B_{\nu_2}$ qui fond en donnant une solution de A et B,

constituants thermodynamiques d'une solution, l'enthalpie de fusion est :

$$-\frac{\Delta h_{\text{fus}}(M)}{T} \times \left(\frac{\delta T_M}{\delta N_2} \right) = \nu_1 \left(\frac{N_2^l}{N_1^l} - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \left(\frac{\partial \mu_2^l}{\partial N_2^l} \right)_M \quad [1]$$

où l'exposant *l* est caractéristique de l'état liquide; pour le constituant A, on a de la même façon :

$$-\frac{\Delta h_{\text{fus}}(A)}{T} \times \left(\frac{\delta T_A}{\delta N_2} \right) = \frac{N_2^l}{N_1^l} \left(\frac{\partial \mu_2^l}{\partial N_2^l} \right)_A \quad [2]$$

T_M(N₂) et T_A(N₂) sont respectivement les courbes de liquidus relatives à M et à A, N_i la fraction molaire de *i*, et μ_2 , le potentiel chimique de 2 à la température de la solution.

Naturellement, à une même concentration

$$\left(\frac{\partial \mu_2^l}{\partial N_2^l} \right)_M = \left(\frac{\partial \mu_2^l}{\partial N_2^l} \right)_A$$

C'est le cas de l'eutectie entre M et A. On en déduit qu'à l'eutectique :

$$\frac{\Delta h_{\text{fus}}(M)}{\Delta h_{\text{fus}}(A)} \times \frac{\text{tg} M}{\text{tg} A} = \nu_1 \frac{N_2^l/N_1^l - \nu_2/\nu_1}{N_2^l/N_1^l} \quad [3]$$

où tg M représente $\delta T_M/\delta N_2$, N₁ se rapporte à SbX₃ et N₂ à GaX₃, relation entre les pentes des liquidus à l'eutectique, les enthalpies de fusion au même point, et la stœchiométrie des composés dans le liquide eutectique.

Il y a cohérence entre le diagramme des phases et les données calorimétriques si cette relation est vérifiée.

Dans le cas présent, le composé est de type 1 : 1, et on obtient :

— autour de E₁ et E₂, respectivement relatifs à SbX₃ et GaX₃ :

$$\frac{\Delta h_{\text{fus}}(M)}{\Delta h_{\text{fus}}(\text{SbX}_3)} \times \frac{\text{tg} M}{\text{tg SbX}_3} = \frac{N_2^l - N_1^l}{N_2^l} \quad [4]$$

et :

$$\frac{\Delta h_{\text{fus}}(M)}{\Delta h_{\text{fus}}(\text{GaX}_3)} \times \frac{\text{tg} M}{\text{tg GaX}_3} = - \frac{N_1^l}{N_2^l - N_1^l} \quad [4']$$

— autour de E₃ (métastable) :

$$\frac{\Delta h_{\text{fus}}(\text{GaX}_3)}{\Delta h_{\text{fus}}(\text{SbX}_3)} \times \frac{\text{tg GaX}_3}{\text{tg SbX}_3} = - \frac{N_1^l}{N_2^l} \quad [5]$$

TABLEAU V

Eutectique	N ₂	N ₁	($\delta T/\delta N_2$) _M	($\delta T/\delta N_2$) _A	$\Delta H_f^A/\Delta H_f^M$ calc.	$\Delta H_f^A/\Delta H_f^M$ exp.
E ₁ SbCl ₃ — GaSbCl ₆	33,2	66,8	0,710	—1,031	0,681	0,696
E ₂ GaCl ₃ — GaSbCl ₆	27,0	73,0	—1,344	1,535	0,523	0,549
E ₁ SbBr ₃ — GaSbBr ₆	37,2	62,8	0,558	—1,146	0,707	0,686
E ₂ GaBr ₃ — GaSbBr ₆	47,8	52,2	—0,092	1,833		0,545
E ₁ SbI ₃ — GaSbI ₆	27,5	72,5	2,435	—2,100	0,709	0,728
						0,714 (*)
E ₂ GaI ₃ — GaSbI ₆	44,9	55,1	—0,306	3,454	0,389	0,396
						0,380 (*)
E ₃ GaBr ₃ — SbBr ₃	46	54	1,127	1,730	0,796	0,768
						0,791 (*)
E ₃ GaI ₃ — SbI ₃	45	55	2,909	6,846	0,520	0,545
						0,532 (*)

(*) Rapport des enthalpies corrigées.

Application du test de cohérence.

Les résultats sont résumés dans le tableau V.

A priori les enthalpies de fusion doivent être prises aux températures eutectiques, ce que l'on peut écrire de façon approchée :

$$\Delta h_{fus}(E) = \Delta h_{fus}^0 - (C_{p_l} - C_{p_s})(T_0 - T_E)$$

Cette correction n'est pas toujours nécessaire, principalement lorsque la différence de température entre la fusion et le palier d'eutexie est faible; en outre comme cette correction affecte dans le même sens les enthalpies de fusion des deux constituants, le rapport $\Delta h_{fus}(A)/\Delta h_{fus}(M)$ est très peu modifié.

Système GaCl₃-SbCl₃ : seuls E₁ et E₂ ont été obtenus. Toutes les pentes autour des eutectiques E₁ et E₂ sont bien définies; la comparaison des rapports des enthalpies de fusion théoriques et expérimentale est possible; les écarts sont respectivement de 2 et 4 % ce qui est satisfaisant, et la correction de température n'est pas nécessaire.

Système GaBr₃-SbBr₃ : E₁, E₂ et E₃ ont été obtenus, le rapport des pentes autour de E₁, bien défini, présente un écart de 3 %, très correct; autour de E₃ l'erreur atteint 4 %; en tenant compte de la chaleur spécifique, l'écart devient inférieur à 1 %. Il est plus délicat de calculer $\Delta h_{fus}(GaBr_3)/\Delta h_{fus}(GaSbBr_6)$ du fait du petit domaine d'existence du liquidus relatif à GaSbBr₆. On peut par contre calculer la pente de la tangente à cette courbe et elle est parfaitement acceptable.

Système GaI₃-SbI₃ : E₁, E₂ et E₃ ont été obtenus. Autour de E₁ l'écart est inférieur à 1 %. Il est de 2 % autour de E₂ et de E₃. Cependant, dans ce cas il a fallu tenir compte de la correction de chaleur spécifique, sans quoi les écarts sont respectivement de 3, 3 et 5 %.

Ainsi le test de cohérence a permis d'apprécier la compatibilité des expériences.

Conclusion.

La formation d'un halogénure double 1 : 1 dans les trois systèmes binaires étudiés permet d'envisager l'étude de la réactivité de l'antimoine III par action indicatrice des halogénures de gallium.

L'interaction SbCl₃-GaCl₃ est la plus importante; ce qui se manifeste par un domaine d'existence du composé 1 : 1 plus importante que celui des autres (stabilité thermodynamique) et l'absence d'équilibre métastable (énergie d'activation de formation faible). SbI₃, GaI₃ par contre est difficile à former.

On a par ailleurs mesuré les températures et enthalpies

de fusion des six halogénures simples préparés. Nos résultats sont en accord avec certaines mesures antérieures et en désaccord avec d'autres.

Les mêmes propriétés ont été obtenues pour les trois halogénures doubles. Il en résulte que la stabilité de GaSbCl₆ à l'état solide décroît plus vite à température croissante que celle des bromures, alors que celle des iodures croît.

Le test des tangentes autour des invariants a permis de juger la compatibilité des diagrammes de phase et des mesures calorimétriques.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) CHRÉTIEN et COUTURIER, *Rev. Chim. Minérale*, 1965, **2**, 487.
- (2) MAGLIONE, Communication Personnelle, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 2744.
- (3) FEDOROV, KOT et NIKOLS'KAYA, *Zh. Neorg. Khim.*, 1967, **12**, (11), 3172.
- (4) JOHNSON et HASKEW, *Inorg. Synt.*, Vol., 1939, **1**, 26.
- (5) JOHNSON et PARSONS, *J. phys. Chem.*, 1930, **34**, 1211.
- (6) KLEMM et TILK, *Z. anorg. Chem.*, 1932, **207**, 161.
- (7) GREENWOOD et WORRALL, *Inorg. Synt.*, 1960, **6**, 21.
- (8) GREENWOOD et WORRALL, *J. of Inorg. and Nucl. Chem.*, 1957, **3**, 357.
- (9) BILTZ et SAPPER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1932, **203**, 282.
- (10) G. MASCHERPA, *Rev. Chimie Minérale*, 1965, **2**, 379.
- (11) LAUBENGAYER et SCHIRMER, *J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 1578.
- (12) FISHER et JUBERMANN, *Z. anorg. Chem.*, 1936, **227**, 227.
- (13) GREENWOOD et WADE, *J. chem. Soc.*, 1956, 1527.
- (14) LORENTZ et HERTZ, *Z. anorg. Chem.*, 1921, **120**, 320 et 1925, **145**, 88.
- (15) KENDALL, CRITTENDEN et MILLER, *J. amer. chem. Soc.*, 1926, **48**, 1523, 1525-45-963.
- (16) GREENWOOD et WORRALL, *Inorg. Synt.*, 1960, **6**, 33.
- (17) BILTZ et JEEP, *Z. anorg. Chem.*, 1917, **162**, 2.
- (18) CORBETT et MACMULLAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 4217.
- (19) COHEN et BRUINES, *Z. phys. Chem.*, 1920, **94**, 465.
- (20) CUBICCIOTTI et EDING, *J. phys. Chem.*, 1965, **69**, 3621.
- (21) COOKE, *Proc. Am. Acad.*, 1877, **13**, 52.
- (22) O'NEIL, *J. Anal. Chem.*, 1964, **36** (7), 1238.
- (23) WATSON et O'NEIL, *J. Anal. Chem.*, 1964, **36** (7), 1233.
- (24) D. MASCHERPA, *Thèse*, Montpellier, 1968.
- (25) DUMAS, *Thèse*, Montpellier, 1968.
- (26) BREWER, *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials*, McGraw-Hill, 1950, New York.
- (27) RIEBLING et ERICKSON, *J. phys. Chem.*, 1962, **67**, 307 et 509.
- (28) TOLLOCZKO, *Z. phys. Chem.*, 1899, **50**, 705.
- (29) HERTZ, *Z. anorg. Chem.*, 1928, **170**, 237 et 1932, **203**, 277.
- (30) KELLEY, *Bur. Mines Bull.*, 1960, p. 584, et 1961, p. 592.
- (31) TOLLOCZKO et MEYER, *Kosmos*, 1910, **35**, 641.
- (32) SIME, *J. phys. Chem.*, 1963, **67**, 501.

II - SYSTEMES MIXTES $\text{GaX}_3\text{-SbX}'_3$ - ECHANGES D'HALOGENES

Il a paru intéressant de poursuivre l'étude des interactions entre halogénures de gallium et halogénures d'antimoine dans le cas où l'halogène (X) lié au gallium est différent de celui (X') lié à l'antimoine. Dans ces conditions, en effet, les variations de réactivité réciproque de ces halogénures seront des critères de l'évolution de leur caractère acidobasique.

C'est dans cette optique qu'a été entreprise par J.C NICOLAS ⁽¹⁾ la détermination des équilibres liquide-solide des deux binaires extrêmes : $\text{SbI}_3\text{-GaCl}_3$ et $\text{SbCl}_3\text{-GaI}_3$.

1°/ SYSTEME $\text{SbI}_3\text{-GaCl}_3$

Ce système (Fig. 1) se présente de façon fort simple, avec un seul palier d'eutexie à $46,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$ et un point eutectique à $69,5 \pm 1\%$ en mole de GaCl_3 .

Ainsi, contrairement à ce qui se produit dans les binaires simples, les constituants ne forment aucune combinaison dans l'état solide : le composé $\text{GaCl}_3, \text{SbI}_3$ n'existe pas. De plus la présence d'un invariant allant de SbCl_3 à GaI_3 impose l'existence de ces deux composés sur toute l'étendue des concentrations dans les mélanges solides, au dessous de la température eutectique. Il n'y a aucun échange d'halogène dans l'état solide.

Cette conclusion a été confirmée par la spectroscopie Raman. En effet, les résultats obtenus dans la seconde partie de ce travail ont permis une meilleure exploitation des données de ce chapitre. Ainsi tous les mélanges étudiés, quelle que soit leur concentration, ne présentent comme raies Raman que les fréquences caractéristiques des constituants SbI_3 et GaCl_3 .

2°/ SYSTEME $\text{GaI}_3\text{-SbCl}_3$

A l'inverse du premier, le second système, $\text{GaI}_3\text{-SbCl}_3$ est remarquable par sa complexité (Fig. 2). Seul le couplage de la spectrométrie Raman et de l'analyse thermique mixte a permis d'en donner une interprétation satisfaisante.

Fig .1

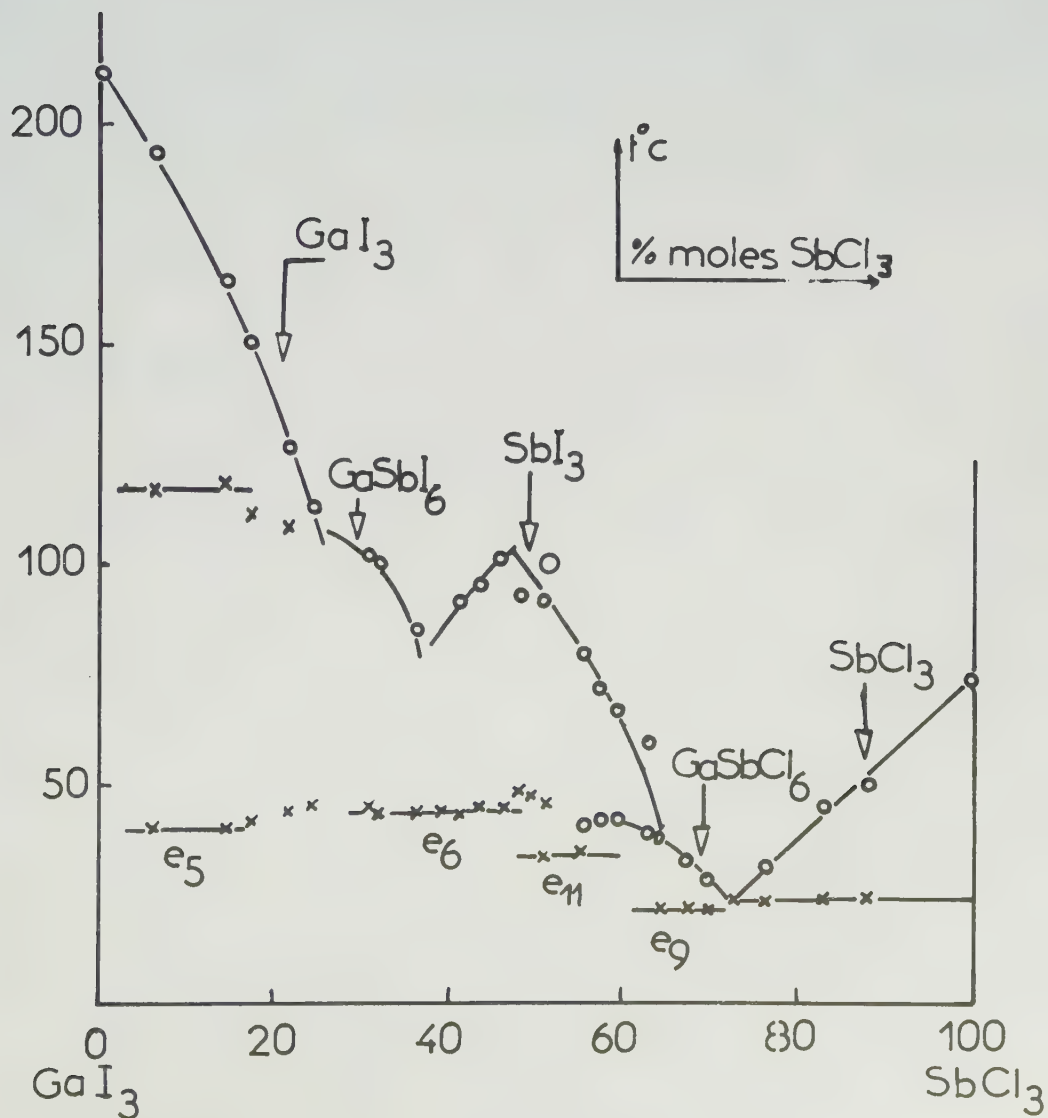
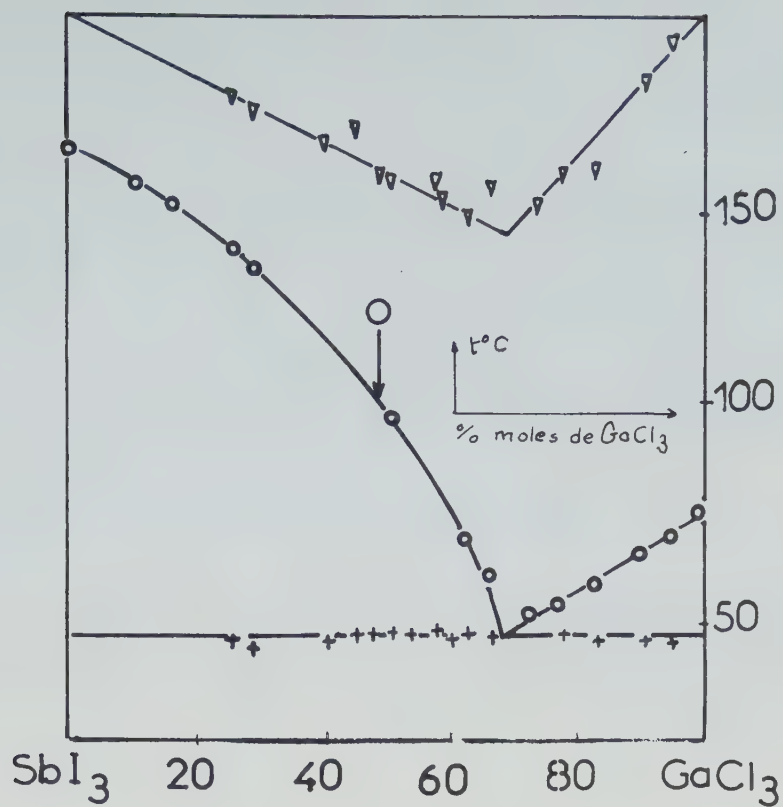
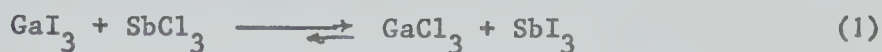


Fig . 2

En effet, si du point de vue macroscopique, sa caractéristique essentielle est l'absence d'invariant, du point de vue microscopique, qui en est le corollaire, c'est l'échange d'halogène.

Ainsi un mélange équimolaire de chlorure d'antimoine et d'iodure de gallium donnera après fusion la réaction suivante :



Celle-ci est totale en quelques heures. On ne retrouve alors par spectroscopie Raman que les fréquences caractéristiques de GaCl_3 et SbI_3 .

Dans d'autres cas, et selon la concentration, apparaissent des bandes attribuables à GaCl_3 , GaSbCl_6 , SbCl_3 , GaSbI_6 , SbI_3 et GaI_3 .

Pour pouvoir interpréter ces résultats de spectroscopie, il faut supposer que l'apparition simultanée des composés GaCl_3 et SbCl_3 conduit à la formation de GaSbCl_6 ; de même pour GaSbI_6 . On sait d'autre part que le composé GaCl_3 , SbI_3 n'existe pas, et puisqu'il y a échange total d'halogène entre SbCl_3 et GaI_3 , il est impossible d'admettre la présence du composé défini SbCl_3 , GaI_3 .

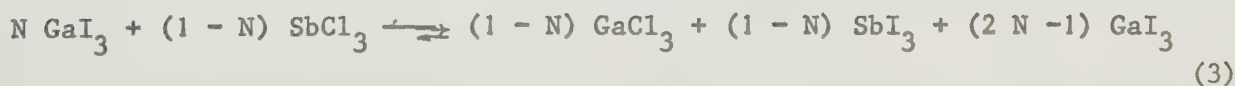
A l'appui de ces remarques, il est possible de déterminer les réactions qui ont lieu dans les différents domaines de concentration.

Soit N la fraction molaire de GaI_3 dans le mélange SbCl_3 - GaI_3 . A la réaction (1) se superpose, suivant qu'il y ait ou non excès d'iodure par rapport au chlorure, l'une des deux réactions suivantes :

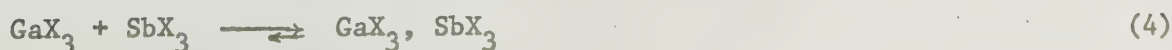
Pour $N < 0,5$



et pour $N > 0,5$

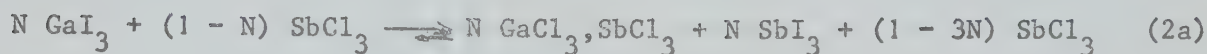


si l'on fait intervenir ensuite l'association :

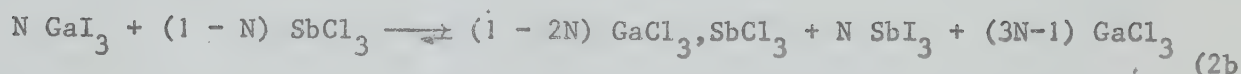


les réactions (2) et (3) présentent alors chacune deux cas particuliers :

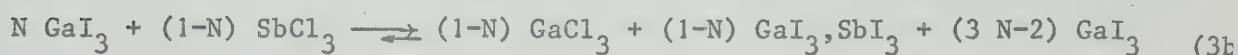
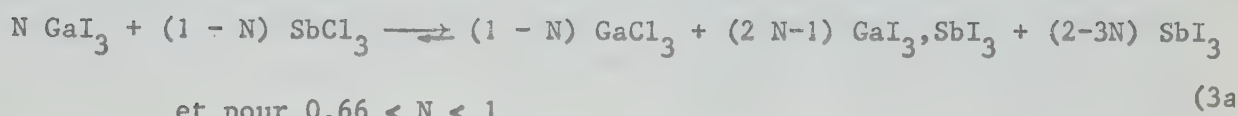
Pour $0 < N < 0,33$:



Pour $0,33 < N < 0,5$



Pour $0,5 < N < 0,66$



ce qui est résumé dans la figure 3.

Toutes ces conclusions ont permis à NICOLAS de montrer que le système $\text{GaI}_3\text{-SbCl}_3$ était en fait un pseudo-binaire, coupe diagonale d'un diagramme quaternaire $\text{GaCl}_3\text{-GaI}_3\text{-SbI}_3\text{-SbCl}_3$, qui peut lui-même être partagé en deux diagrammes ternaires $\text{GaCl}_3\text{-SbCl}_3\text{-SbI}_3$ et $\text{GaCl}_3\text{-GaI}_3\text{-SbI}_3$ (Fig. 4).

Dans ces deux diagrammes comme dans le diagramme carré, le point 0 représente un mélange qui, initialement formé de $0,5 \text{ SbCl}_3 + 0,5 \text{ GaI}_3$, est en réalité, après échange, formé de $0,5 \text{ SbI}_3$ et $0,5 \text{ GaCl}_3$. On peut alors considérer que les domaines $\text{SbCl}_3\text{-0}$ et 0-GaI_3 sont des coupes dans leurs ternaires respectifs.

L'explication du diagramme expérimental réside alors dans un tracé hypothétique des nappes d'équilibres des deux ternaires polythermiques et la construction des courbes $\text{SbCl}_3\text{-0}$ et 0-GaI_3 dans ces deux ternaires.

Les points e_1 et e_2 sont les eutectiques des binaires $\text{GaI}_3\text{-SbI}_3$, respectivement à $145,3$ et $140,1^\circ\text{C}$, ^{e_7 et e_8} ceux du binaire $\text{GaCl}_3\text{-SbCl}_3$, respectivement à $50,6$ et $46,4^\circ\text{C}$, et e_4 celui du binaire $\text{GaCl}_3\text{-SbI}_3$ à $46,2^\circ\text{C}$.

Fig.3

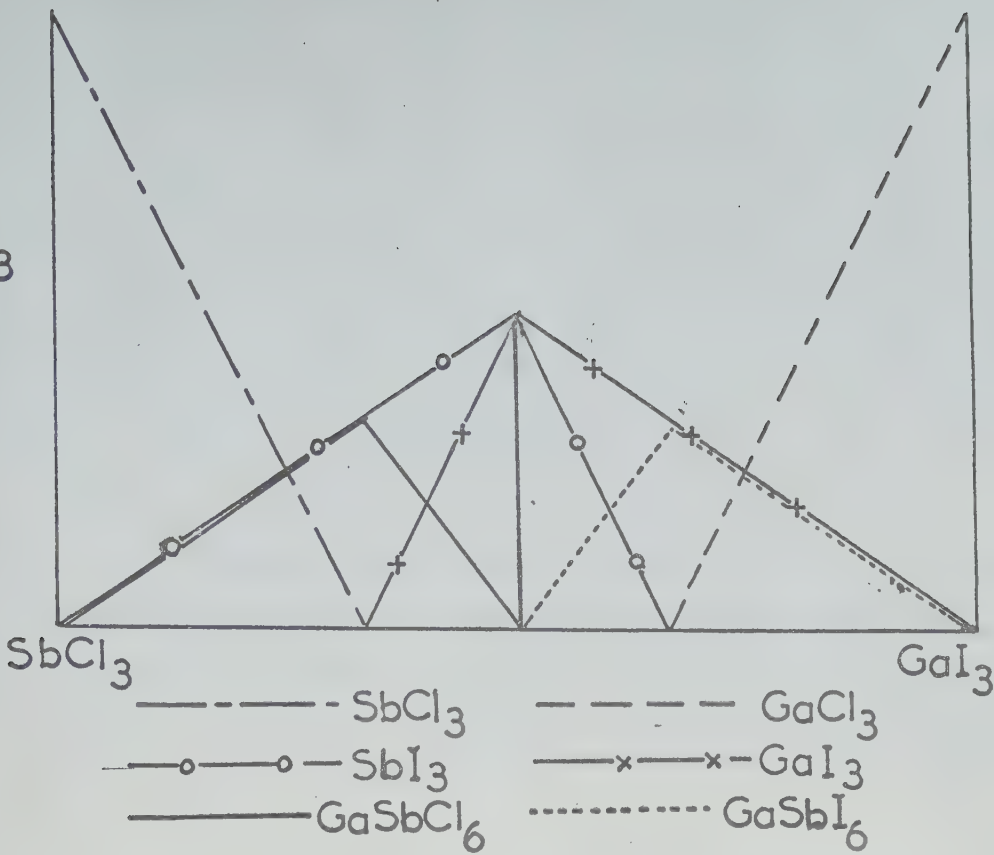
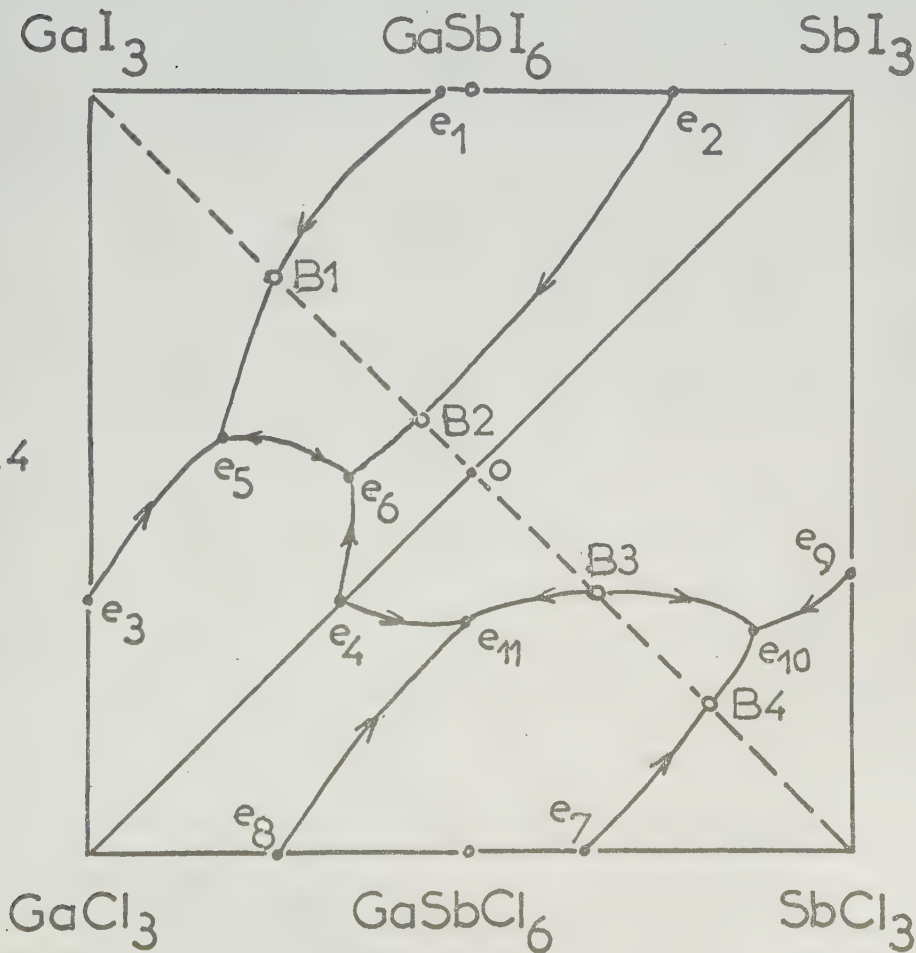


Fig.4



Bien que nous n'ayons aucun renseignement sur les binaires $\text{GaI}_3\text{-GaCl}_3$ et $\text{SbI}_3\text{-SbCl}_3$, il est fort probable que ces systèmes ne comportent qu'un seul palier d'eutexie. En effet, il est d'une part peu vraisemblable qu'un composé d'addition y apparaisse, et d'autre part la différence des systèmes cristallins de GaCl_3 et GaI_3 aussi bien que de SbCl_3 et SbI_3 permet de rejeter l'hypothèse d'une solution solide.

Quelques expériences d'analyse thermique ont permis de vérifier cette hypothèse dans chacun des deux systèmes ; on trouve en effet pour le premier, e_3 à 45°C , et pour le second, e_9 à 40°C .

Il devient alors évident que e_5 , e_6 , e_{11} et e_{10} sont à des températures inférieures à 47°C puisque ce sont des "creux" dans la représentation polythermique du quaternaire.

La coupe correspondant au système $\text{GaI}_3\text{-SbCl}_3$ fait apparaître la trace de ces points ainsi que les branches de liquidus relatives à SbCl_3 , GaSbCl_6 , SbI_3 , GaSbI_6 , GaI_3 .

Ces remarques sont indiquées sur la figure 2.

En résumé, l'étude des interactions dans les binaires mixtes permet de montrer que le composé GaCl_3 , SbI_3 n'existe pas, et qu'entre SbCl_3 et GaI_3 se produit un échange d'halogènes relativement complexe ; le binaire $\text{SbCl}_3\text{-GaI}_3$ doit être considéré comme une coupe diagonale d'un système quaternaire $\text{GaCl}_3 - \text{GaI}_3 - \text{SbI}_3 - \text{SbCl}_3$, traversant les domaines d'existence des composés GaSbCl_6 et GaSbI_6 .

Toutes ces conclusions témoignent du caractère acide de Ga (III) Selon PEARSON ⁽²⁾, en effet, un acide est "hard" (ou de classe a, par opposition à "soft" ou de classe b) lorsque la stabilité de ses halogénures décroît dans le sens $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$; aussi peut-on dire, en se référant à la réaction ;



que Ga (III) possède un caractère "a" bien plus marqué que Sb (III).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.C. NICOLAS
Thèse Montpellier, Mai 1970
- 2 - R.G. PEARSON
J. of Amer. Chem. Soc. 1963, 85 (22), 3533

III - INTERPRETATION THERMODYNAMIQUE QUANTITATIVE

Le binaire $\text{GaCl}_3\text{-SbCl}_3$, ou ce qui est plus conforme à la réalité $\text{Ga}_2\text{Cl}_6\text{-SbCl}_3$, a été entièrement étudié ; la détermination des équilibres liquide-solide a été exposée plus haut, et celle des équilibres liquide-vapeur a fait l'objet d'un travail récent de NICOLAS (1). Le tableau I présente les tensions totales dans ce binaire.

Ces données conduisent aux équations :

$$\log P_{\text{torr}} = 8,2588 - \frac{2722,6}{T} \quad \text{pour } \text{SbCl}_3$$

ce qui fournit par extrapolation :

$$T_{\text{eb}} = 233,0^\circ\text{C} \text{ et } \Delta H_v = 12460 \pm 200 \text{ cal.}$$

et pour Ga_2Cl_6 d'après DUMAS (2).

$$\log P_{\text{torr}} = 8,1860 - \frac{2509}{T}$$

soit :

$$T_{\text{eb}} = 199,8^\circ\text{C} \text{ et } \Delta H_v = 11.600 \pm 200 \text{ cal.}$$

On peut comparer ces résultats, obtenus dans le laboratoire, à ceux de la littérature (tableau II).

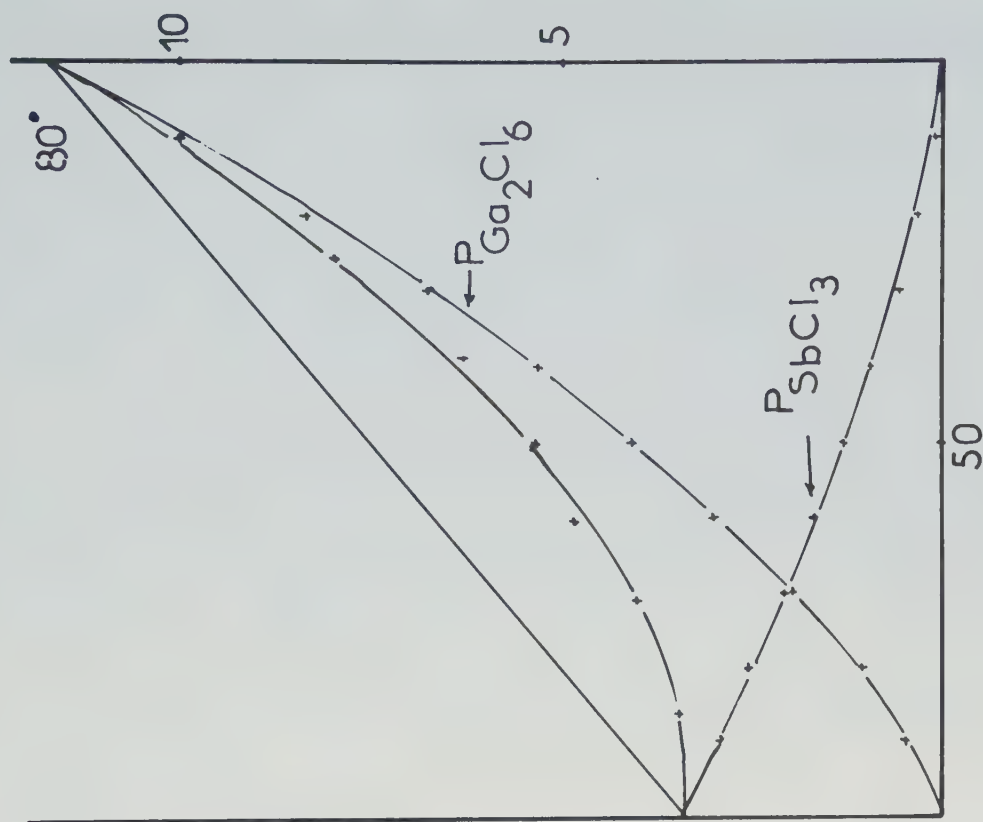
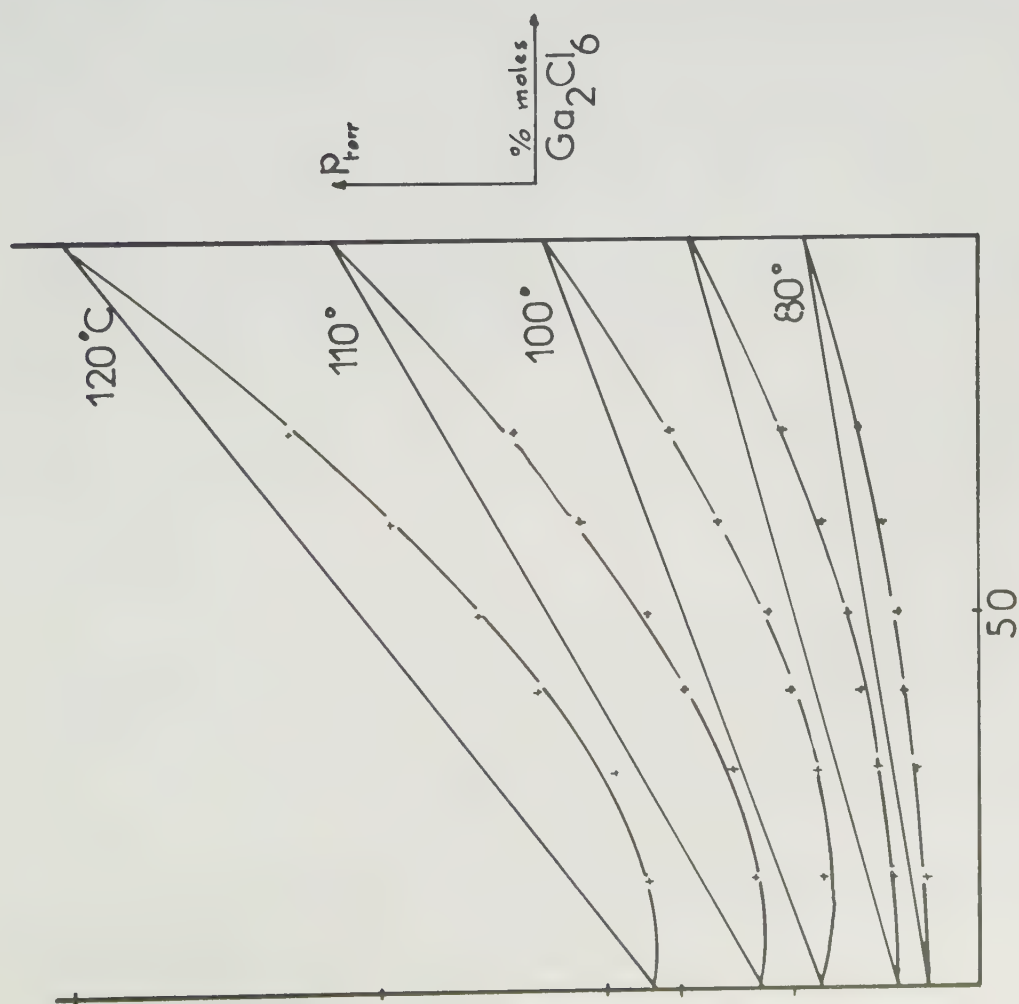
	Ga_2Cl_6	SbCl_3
ΔH_v	11800 (3)	12200 (7)
	12300 (4)	11700 (8)
T_{eb}	205 (5)	222,6 (7)
	200,0 (3)	221,8 (8)
	199,6 (6)	
	201,3 (4)	

On peut tracer, au moyen des données précédentes, les isothermes à 80, 90, 100, 110 et 120°C (fig. I).

On constate immédiatement que ces solutions présentent un important écart par rapport à l'idéalité. Il est alors intéressant de déterminer les activités des deux constituants au sein de ces solutions.

Pressions partielles :

On a tout d'abord calculé les pressions partielles p_{SbCl_3} et $p_{\text{Ga}_2\text{Cl}_6}$, à partir des pressions totales isothermes par intégration de l'équation différentielle :



$$\frac{dp}{dP} = \frac{1}{1 - \frac{P-p}{P} \cdot \frac{x}{1-x}}$$

obtenue par élimination de p_2 entre l'équation de Duhem-Margules :

$$x \frac{d \log p_1}{dx} + (1-x) \frac{d \log p_2}{dx} = 0$$

et l'équation de Dalton : $P = p_1 + p_2$,

où x est le titre molaire en phase liquide du constituant étudié,

p_1 ($\equiv p$), sa tension partielle,

P la pression totale du système à la température considérée.

On a utilisé pour cela une méthode d'intégration numérique mise au point dans ce laboratoire par LAVINA (9), inspirée de la méthode d'intégration graphique de POTIER (10), dont elle constitue une transposition analytique totale. De plus, elle est générale et son intérêt vient de ce qu'elle est programmable sur calculateur électronique.

Les pressions partielles calculées à 80°C, température voisine des 2 points de fusion, sont reproduites sur la figure 2.

Activités tensiométriques :

Les vapeurs étant assimilées à des gaz parfaits, le calcul de l'activité et du coefficient d'activité, basé sur les relations :

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad \text{et} \quad \gamma_i = \frac{p_i}{p_i^0 x_i} = \frac{a_i}{x_i}$$

(p_i^0 et p_i étant respectivement les tensions de vapeurs du constituant pur et à la concentration x_i), conduit aux résultats présentés dans le tableau III. La figure 3 représente les activités de SbCl_3 et GaCl_3 .

Il est intéressant de comparer ces activités tensiométriques aux activités cryoscopiques, c'est-à-dire à celles calculées à partir des abaisséments cryoscopiques.

Activités cryoscopiques :

Pour une solution quelconque, l'activité a_s du solvant le long de la courbe des abaisséments cryoscopiques est donnée par la relation :

$$\log a_s = - \frac{\Delta H_{\text{fus}}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{\Delta G_P}{R} \left(\log \frac{T_0}{T} - \frac{T_0}{T} + 1 \right)$$

Ainsi, à partir des résultats d'analyse thermique et des données calorimétriques de chaque constituant des trois binaires $\text{GaX}_3\text{-SbX}_3$, peut-on calculer les activités dans les domaines de concentration élevée.

% Ga ₂ Cl ₆	% GaCl ₃	% SbCl ₃	P _{totale}	a _{Ga₂Cl₆}	a _{GaCl₃}	γ _{GaCl₃}	P _{SbCl₃}	a _{SbCl₃}	γ _{SbCl₃}
100	100	0	11,75	100	100		0	0	-
90	94,7	5,3	10,15	95,41	92,41	0,976	0,11	3,16	0,600
80	88,9	11,1	8,70	71,31	84,43	0,950	0,32	9,27	0,835
70	82,3	17,7	7,40	57,90	76,10	0,924	0,60	17,39	0,982
60	75,0	25,0	6,30	45,61	67,53	0,900	0,94	27,24	1,089
50	66,7	33,3	5,40	34,80	59,00	0,884	1,31	37,97	1,140
40	57,1	42,9	4,70	25,70	50,70	0,887	1,68	48,70	1,136
30	46,2	53,8	4,10	16,93	41,15	0,890	2,11	61,16	1,135
20	33,3	66,7	3,70	8,42	29,02	0,890	2,61	71,65	1,134
10	18,2	81,8	3,55	4,20	20,50	0,890	2,96	85,79	1,049
0	0	100	3,45	0	0	-	3,45	100	1

Les figures 4 et 5 présentent les résultats.

On note immédiatement :

1) - Le comportement identique de GaBr_3 et de GaI_3 au sein de leurs binaires respectifs : courbure accentuée, coefficients d'activité bien supérieurs à l'unité. GaCl_3 diffère nettement des deux autres halogénures.

2) - Le comportement de SbCl_3 comparable à celui de SbBr_3 : courbes d'activité presque linéaires et coefficients légèrement supérieurs à 1.

3) - La différence sensible entre les activités cryoscopiques et tensiométriques de GaCl_3 et, au contraire, l'accord satisfaisant en ce qui concerne SbCl_3 .

Enthalpies molaires partielles de mélange :

Les courbes d'activités cryoscopiques qui ont été tracées, ne tiennent pas compte des enthalpies molaires partielles de mélange. Ces activités sont en effet calculées le long des courbes de fusion, c'est-à-dire à des températures variables.

Si l'on se souvient qu'à concentration constante :

$$\frac{\partial \log a_i}{\partial T} = - \frac{h_i^m}{RT^2}$$

On peut alors écrire qu'à une température T_0 , telle qu'il n'y ait qu'une phase liquide :

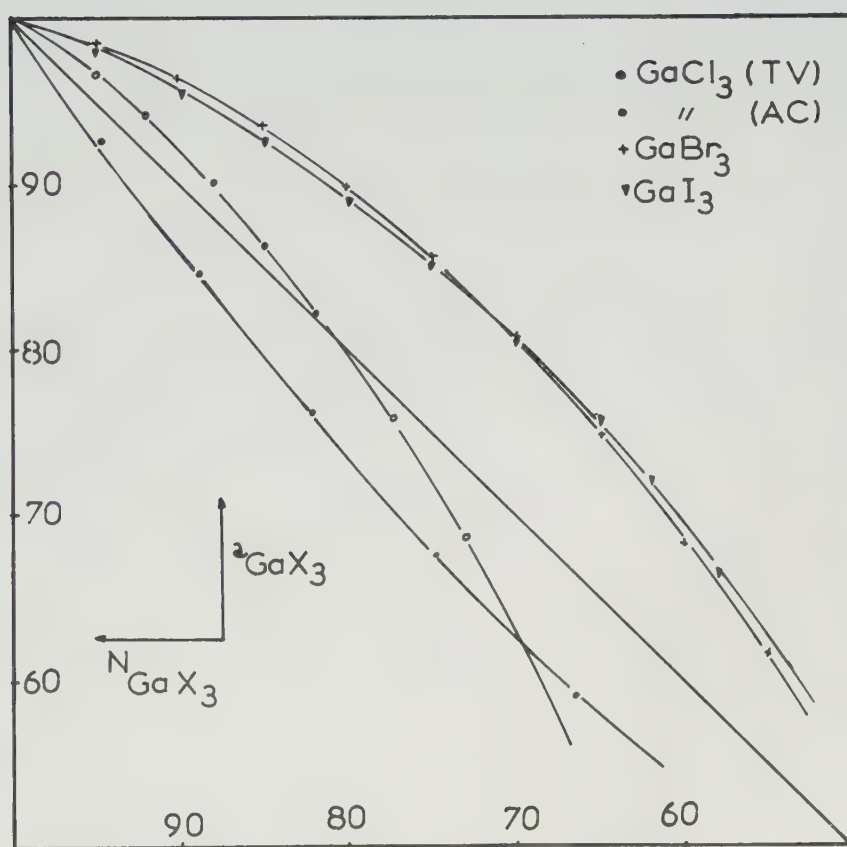
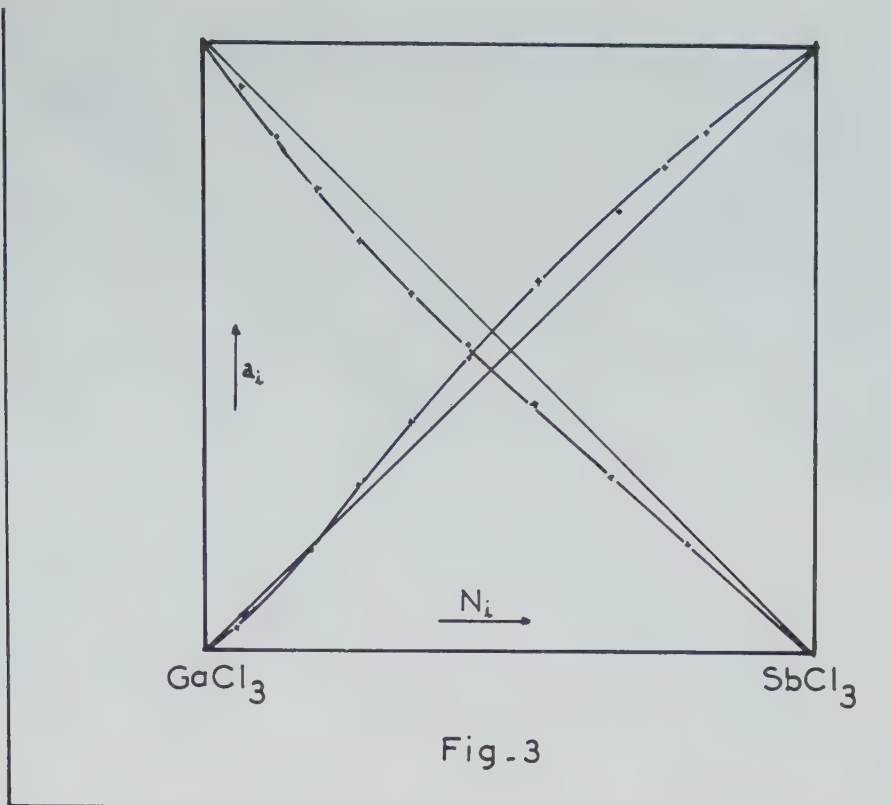
$$\log a_i(T_0, N) = \log a_i(T, N) + \frac{h_i^m}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

Comme il s'agit d'abaissements cryoscopiques, T est inférieur à T_0 et on peut dire que "l'activité $a_i(T_0, N)$ sera supérieure à $a_i(T, N)$ si h_i^m est négative, et inférieure à $a_i(T, N)$ dans le cas contraire".

Sur la figure 5, on voit que pour SbCl_3 , la courbe $a_i(T_0, N)$ (courbe d'activités tensiométriques à la température $T_0 = 80^\circ\text{C}$) est supérieure à $a_i(T, N)$, donc $h_{\text{SbCl}_3}^m$ sera négative. On peut calculer cette enthalpie molaire pour des concentrations données de SbCl_3 (fig.6). Elle est pratiquement constante et égale à -300 cal.mole.

En ce qui concerne GaCl_3 , la courbe $a_i(T_0, N)$ est inférieure à $a_i(T, N)$ jusqu'à 70 % en GaCl_3 , puis devient supérieure.

Ainsi par extrapolation, on peut dire qu'à la concentration de 50 % en GaCl_3 (composé défini I/I), les deux enthalpies molaires partielles sont



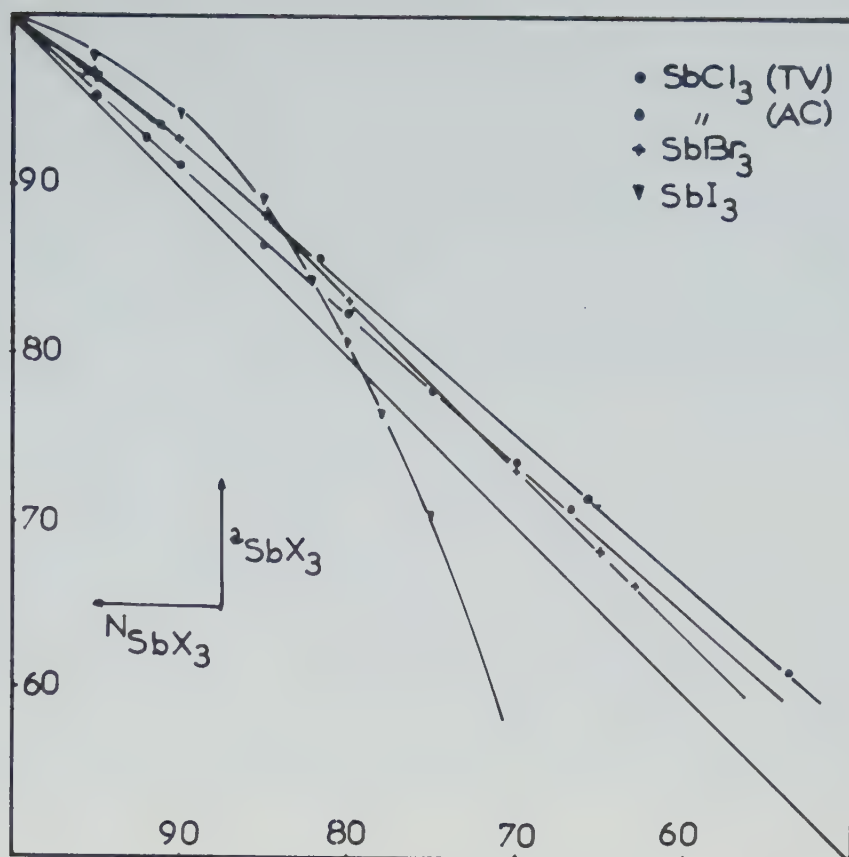


Fig. 5

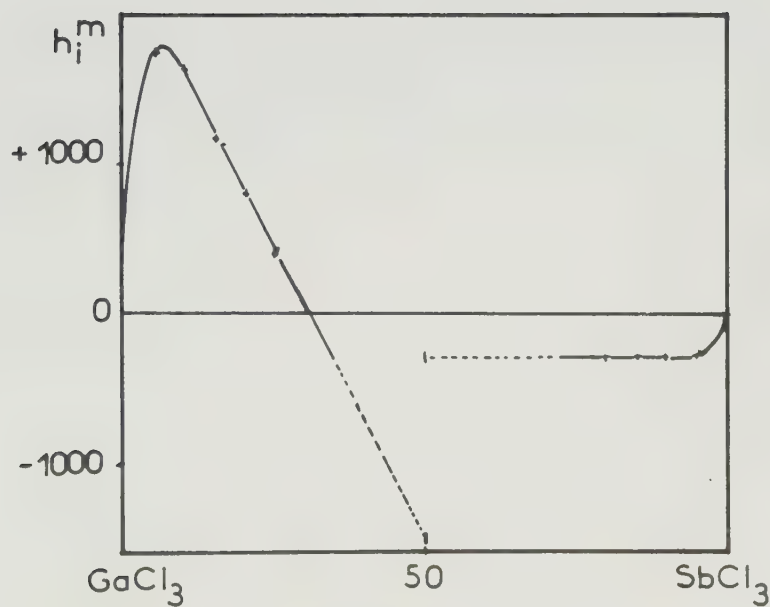


Fig. 6

négligables : l'enthalpie totale de mélange sera donc négative et importante. Ceci rejoint les conclusions avancées par M.H MAGLIONE en 1966, à partir d'un schéma simple dont on peut rappeler ici l'essentiel.

Le composé I/I peut être obtenu à l'état cristallisé :



Pour une mole dans le système considéré, on ne tiendra compte que de $\frac{\Delta H^{\circ}}{2}$.

En phase liquide, par exemple à une température (T_I) juste supérieure au plus haut point de fusion, le mélange $\text{GaCl}_3 + \text{SbCl}_3$ conduit à une enthalpie totale de mélange : h^m . Comme $T_0 - T_I$ est faible, on peut écrire en posant que H_i^I et H_i^O sont les enthalpies du constituant i respectivement à la température T_I et T_0 :

$$H_{\text{GaCl}_3}^I = H_{\text{GaCl}_3}^O + \Delta H_{\text{fus}}(\text{GaCl}_3)$$

$$H_{\text{SbCl}_3}^I = H_{\text{SbCl}_3}^O + \Delta H_{\text{fus}}(\text{SbCl}_3).$$

D'où :

$$\begin{aligned} & \frac{I}{2} (H_{\text{GaCl}_3}^O + H_{\text{SbCl}_3}^O) + \frac{I}{2} (\Delta H^{\circ} + \Delta H_{\text{fus}}(\text{GaSbCl}_6)) \\ &= \frac{I}{2} (H_{\text{GaCl}_3}^O + H_{\text{SbCl}_3}^O) + \frac{I}{2} (\Delta H_{\text{fus}}(\text{GaCl}_3) + \Delta H_{\text{fus}}(\text{SbCl}_3)) + h^m \end{aligned}$$

Soit, en utilisant les valeurs déterminées calorimétriquement :

$$h^m = \frac{I}{2} \Delta H^{\circ} - 600 \text{ cal./mole.}$$

Comme H^O est négative, il s'ensuit que h^m sera inférieure à - 600 cal/mole.

Potentieux chimiques partiels de mélange et d'excès :

A partir des résultats précédents, et plus particulièrement de ceux concernant les activités tensiométriques (tableau III), il est facile de calculer le potentiel chimique partiel de mélange μ_i^m et le potentiel chimique partiel d'excès, μ_i^E , en utilisant les relations :

$$\mu_i^M = RT \log a_i$$

$$\text{et } \mu_i^E = RT \log \gamma_i$$

Entropies molaires partielles de mélange et d'excès :

On peut aussi calculer les entropies molaires partielles de mélange et d'excès par les relations :

$$s_i^m = \frac{h_i^m - u_i^m}{T}$$

et

$$s_i^E = \frac{h_i^m - u_i^E}{T}$$

On rappelle que h_i^m est identique à h_i^E .

Les enthalpies de mélange n'ayant été obtenues qu'au voisinage des constituants purs, il en sera de même des entropies.

Fonctions molaires globales :

Les grandeurs partielles X_i étant déterminées, il est alors possible de calculer les grandeurs thermodynamiques globales caractérisant le système $\text{GaCl}_3\text{-SbCl}_3$, par l'équation :

$$X = \sum_i x_i X_i$$

L'enthalpie libre de mélange, par exemple, sera définie par la relation :

$$g^m = N u_{\text{GaCl}_3}^m + (I - N) u_{\text{SbCl}_3}^m$$

L'ensemble des résultats relatifs à ces grandeurs molaires partielles et globales, apparaît dans le tableau V et la figure 7.

En conclusion, comme en dehors des effets purement physiques, les effets chimiques agissant sur le coefficient d'activité sont :

- La complexation des deux constituants : elle abaisse les coefficients d'activité γ ,

- la polymérisation d'un constituant : elle augmente γ car les activités calculées ici sont relatives à des monomolécules,

- l'ionisation d'un constituant : elle abaisse γ

- l'ionisation du composé I/I : elle abaisse les coefficients d'activité des deux constituants,

on peut, dès à présent noter que :

- SbCl_3 se comportant presque idéalement du côté SbCl_3 , la solution doit être essentiellement constituée de monomolécules.; il en est de même pour

SbBr_3 ,

$^N\text{GaCl}_3$	$^a\text{GaCl}_3$	$^\gamma\text{GaCl}_3$	$^\mu^m\text{GaCl}_3$	$^\mu^E\text{GaCl}_3$	$^h^m\text{GaCl}_3$	$^s^m\text{GaCl}_3$	$^s^E\text{GaCl}_3$
100	100	1	0	0	0	0	0
94,7	92,4	0,976	- 55	- 17	1720	5,02	4,92
88,9	84,4	0,950	- 120	- 35	1540	4,70	4,46
82,3	76,1	0,924	- 193	- 55	970	3,29	2,90
75,0	67,5	0,900	- 277	- 74	414	1,96	1,38
66,7	59,0	0,884	- 372	- 87	- 250	0,34	- 0,46
57,1	50,7	0,887	- 479	- 84	-	-	-
46,2	41,1	0,890	- 627	- 82	-	-	-
33,3	29,0	0,890	- 874	- 82	-	-	-
18,2	20,5	0,890	- 1117	- 82	-	-	-
0	0	-	-	-	-	-	-

$^a\text{SbCl}_3$	$^\gamma\text{SbCl}_3$	$^\mu^m\text{SbCl}_3$	$^\mu^E\text{SbCl}_3$	$^h^m\text{SbCl}_3$	$^s^m\text{SbCl}_3$	$^s^e\text{SbCl}_3$	g^m	g^E
0	-	-	-	-	-	-	0	0
3,2	0,600	-2428	- 360	-	-	-	- 180	- 35
9,3	0,835	-1676	- 126	-	-	-	- 292	- 45
17,4	0,982	-1233	- 12	-	-	-	- 377	- 47
27,2	1,089	- 917	60	-	-	-	- 437	- 40
38,0	1,140	- 698	92	-	-	-	- 480	- 27
48,7	1,136	- 506	216	- 300	0,58	- 1,46	- 490	+ 44
61,2	1,235	- 346	212	- 300	0,13	- 1,44	- 475	76
71,7	1,134	- 237	206	- 300	-0,18	- 1,43	- 449	110
85,8	1,049	- 108	34	- 300	-0,54	- 0,95	- 291	12
100	1	0	0	0	0	0	0	0

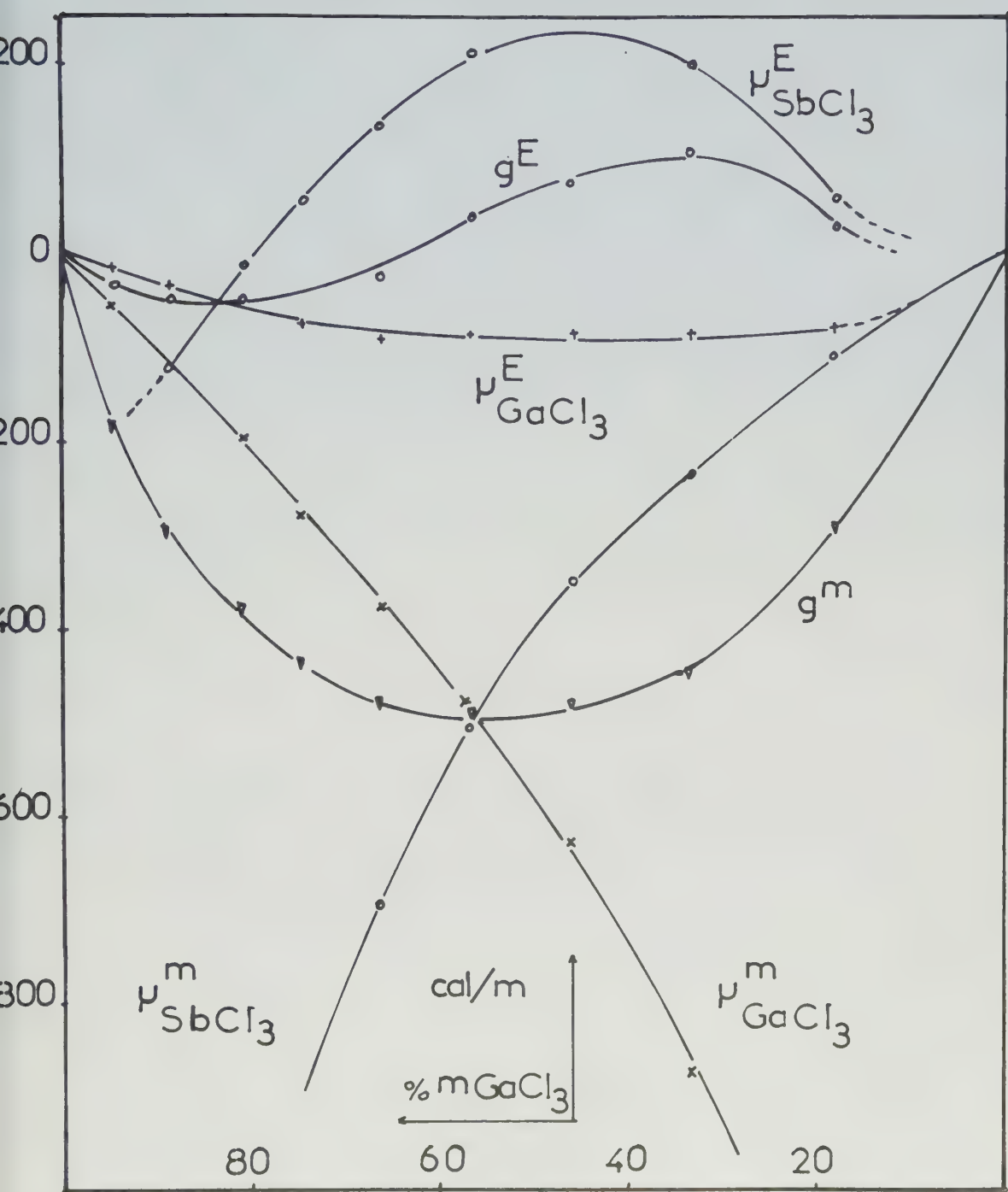


Fig. 7

- l'important écart positif ($\gamma > 1$) présenté par GaBr_3 et GaI_3 , permet d'affirmer que ces deux composés existent sous forme dimère dans leurs solutions concentrées,

- inversement, γ_{GaCl_3} devenant vite inférieur à 1 lorsque l'on s'éloigne du constituant pur, indique que le dimère Ga_2Cl_6 est assez rapidement dissocié en deux molécules GaCl_3 , formant en présence de SbCl_3 , le composé défini I/I; l'important effet négatif observé pour l'enthalpie molaire de mélange confirme encore l'existence de ce dernier,

- enfin, la forte plongée de la courbe a_{GaCl_3} peut être interprétée par une stabilité plus grande en solution du composé GaSbCl_6 par rapport aux deux autres halogénures doubles, GaSbBr_6 et GaSbI_6 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.C. NICOLAS - Thèse Montpellier - Juin 1970
- (2) Y. DUMAS - Bull. Soc. Chim. France, 1970, 2, 2634
- (3) LAUBENGAYER et SCHIRMER, J. Amer. Chem. Soc. 1940, 62, 1578
- (4) W. FISCHER et O. JUBERMANN, Z. Anorg. Chem. 1936, 227, 227
- (5) K. KLEMM et W. TILK, Z. Anorg. Chem. 1932, 207, 161
- (6) CRAIG et DRAKE, J. Amer. Chem. Soc. 1934, 56, 584
- (7) Von N'OPPERMANN, Z. Anorg. Allgem. Chem. 1967, 356, 1
- (8) NISEL'SON et MOGUCHEVA, Russ. J. of Inorg. Chem. 1966, II, 77
- (9) J. LAVINA, Thèse Montpellier - Janvier 1969
- (10) A. POTIER, C.R. 1965, 240, 1080.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE VIBRATION
DES INTERACTIONS DES HALOGENURES DE GALLIUM
ET DES HALOGENURES D'ANTIMOINE

LES TRIHALOGENURES D'ANTIMOINE

Dans le cadre de l'étude des interactions halogénures de gallium-halogénures d'antimoine, les trois composés d'addition GaX_3 , SbX_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Br}, \text{I}$) ont été isolés, mais leur mode d'association n'a pu encore être précisé. La spectroscopie de vibration permet de résoudre le problème, mais nécessite pour cela la connaissance des spectres de molécules simples auxquels ceux du complexe pourront être comparés. C'est en particulier le cas des trihalogénures d'antimoine.

Or les données bibliographiques concernant la spectroscopie de vibration des trihalogénures d'antimoine sont relativement nombreuses, mais présentent parfois des contradictions importantes.

C'est ainsi que la vibration ν_1 de SbCl_3 est attribuée à 376cm^{-1} par DAVIS et OETJEN⁽¹⁾, 355cm^{-1} par SUNDARAM et VANKATESWARLU⁽²⁾, et 339cm^{-1} par BISHUI et SIKAR⁽³⁾. Par ailleurs les perturbations amenées par le champ cristallin sur les vibrations internes des halogénures d'antimoine n'ont fait l'objet que d'un mémoire récent, de HOOPER et JAMES⁽⁴⁾ concernant SbI_3 .

On rappelle que les trihalogénures d'antimoine sont monomères dans les trois états physiques ; la molécule isolée possède une symétrie C_{3v} .

La représentation des modes normaux de vibration est donc :

$$\Gamma_{\text{SbX}_3} = 2\text{A}_1 + 2\text{E}$$

Toutes les fréquences étant actives en IR et RAMAN.

Le présent travail est une étude en IR et Raman aussi complète que possible des perturbations amenées par le champ cristallin, conduisant à réviser certaines attributions des vibrations fondamentales de la molécule libre.

I - LE TRICHLORURE D'ANTIMOINE -

Les spectres IR et Raman du trichlorure d'antimoine sont représentés sur les figures 1a et 1b.

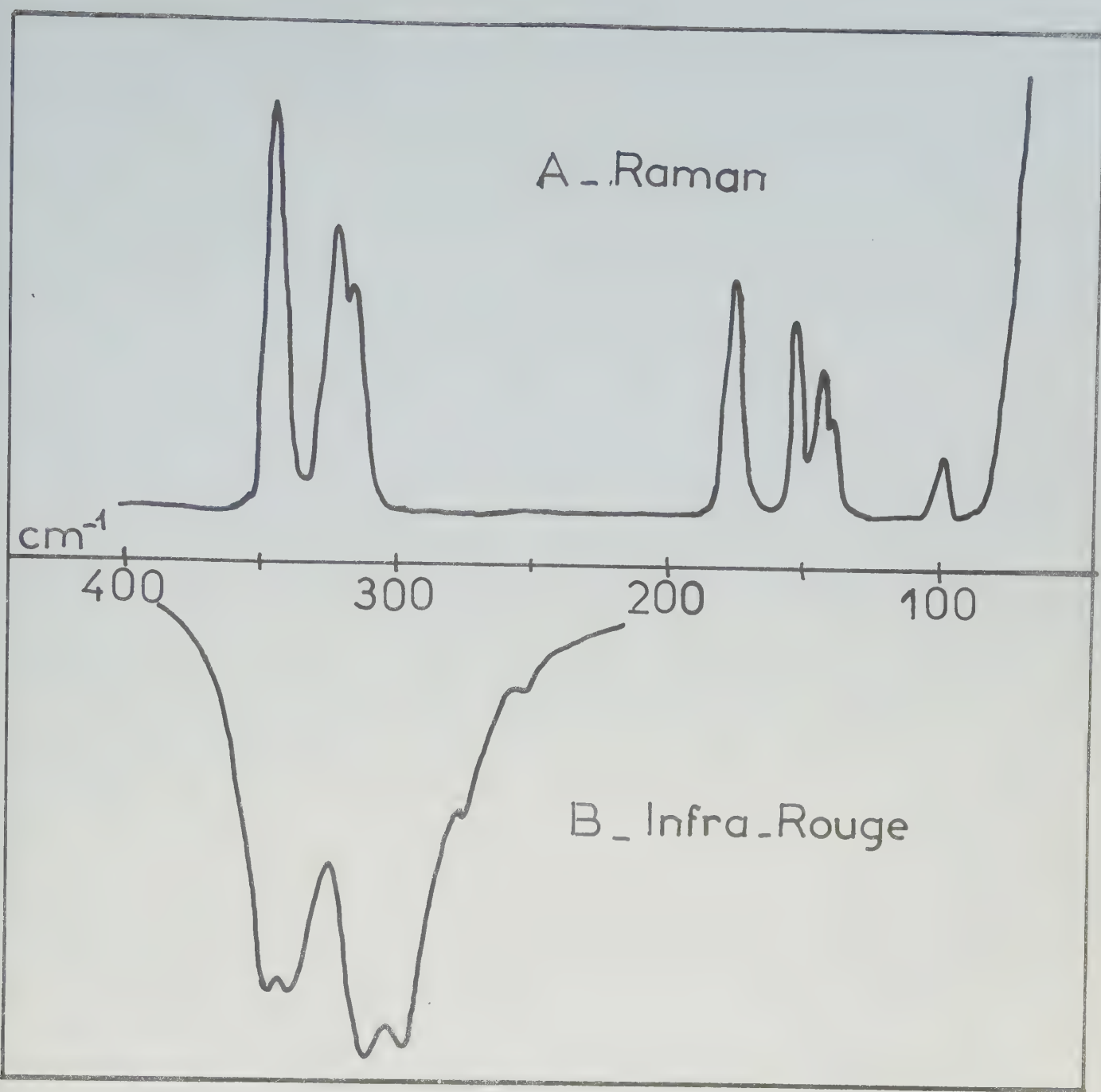


Fig -1

Les fréquences caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I et peuvent être comparées aux valeurs de la littérature, condensées dans ce même tableau.

Ce travail		Données bibliographiques				
IR	R	Attribution	c	IR	c	c Raman l
			(1)	(2)	(3)	(5)
358 } 340 }	345	ν_1	376	355	339	360
320 } 290 }	322 } 316 }	ν_3	356	318	318	320
275		$\nu_2 + 99$				
250		$\nu_4 + 99$				
	176	ν_2	164	152	171	165
	154 } 145 } 141 }	ν_4	128	126	145	134
	99	osc			102	
		res			76	
					58	
					43	

c = cristallisé

l = liquide

TABLEAU - I

FREQUENCES CARACTERISTIQUES DU TRICHLORURE D'ANTIMOINE

Les bandes observées présentent une certaine multiplicité, et celle-ci peut être considérée comme provenant d'un effet perturbateur dû au champ cristallin.

À l'état solide, SbCl_3 possède, selon LINQUIST et NIGGLI⁽⁶⁾

une maille orthorhombique, groupe d'espace $Pnma$ (D_{2h}^{16}). Les quatre molécules qui occupent cette maille sont situées dans des sites C_s ; ces plans de symétrie, perpendiculaires à l'axe c , correspondent aux σ_{xy} du groupe facteur D_{2h} .

L'effet du champ cristallin sur les vibrations internes conduit au tableau de corrélation suivant (tableau II).

Groupe ponctuel	Groupe de site	Groupe facteur
C_{3v}	C_s	D_{2h}
		Raman IR
$A_1 (v_1 \text{ et } v_2)$	A'	$\left\{ \begin{array}{l} A_g \\ B_{1g} \end{array} \right. + \left\{ \begin{array}{l} B_{2u} \\ B_{3u} \end{array} \right.$
$E (v_3, v_4)$	A''	$\left\{ \begin{array}{l} B_{2g} \\ B_{3g} \end{array} \right. + \left\{ \begin{array}{l} A_u \\ B_{1u} \end{array} \right.$

TABLEAU - II

Dans le cas précis de $SbCl_3$, on a la correspondance :

$v_1(A_1)$	$\begin{array}{l} \nearrow Ag + B_{1g} \\ \searrow B_{ru} + B_{3u} \end{array}$	$(345, \text{—})$	R.
		$(340, 358)$	I.R.
$v_3(E)$	$\begin{array}{l} \nearrow Ag + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} \\ \searrow Au + B_{1u} + B_{ru} + B_{3u} \end{array}$	$(322, 316, \text{—}, \text{—})$	R.
		$(320, 290, \text{—}, \text{—})$	I.R.
$v_2(A_1)$	$\begin{array}{l} \nearrow Ag + B_{1g} \\ \searrow B_{ru} + B_{3u} \end{array}$	$(176, \text{—})$	R.
			I.R.
$v_4(E)$	$\begin{array}{l} \nearrow Ag + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} \\ \searrow Au + B_{1u} + B_{ru} + B_{3u} \end{array}$	$(154, 145, 141, \text{—})$	R.
			I.R.

Ces résultats sont compatibles avec les données cristallographiques, puisqu'il n'y a jamais de bande en excès, et en particulier

puisque'il y a plus de deux bandes pour ν_4 en Raman (influence du groupe facteur).

Ces attributions sont en accord avec les attributions simplifiées faites pour l'état solide par BISHUI et SIKAR⁽³⁾, en Raman.

Celles de SUNDARAM et VANKATESWARLU⁽²⁾, et de BRAUNE et ENGELBRACHT⁽⁵⁾ en IR, ne peuvent plus être acceptées en ce qui concerne ν_2 et ν_4 ; de même l'ensemble des attributions de DAVIS et OETGEN⁽¹⁾ en IR, doit être rejeté.

On doit néanmoins reconnaître que pour l'état solide, il peut encore y avoir ambiguïté sur l'ordre de ν_1 et ν_3 , quoique la présence de la bande unique en Raman à 345 cm^{-1} soit en faveur de son attribution au mouvement ν_1 le moins perturbé.

On voit enfin apparaître en Raman, à 99 cm^{-1} , une bande que l'on doit rapprocher de celle que BISHUI et SIKAR ont noté à 102 cm^{-1} : c'est la première vibration de réseau. Elle conduit aux deux combinaisons $\nu_2 + R$ à 275 cm^{-1} et $\nu_4 + R$ à 250 cm^{-1} .

II - LE TRIBROMURE D'ANTIMOINE

Les figures 2a et 2b représentent les spectres ; le tableau III reprend les fréquences caractéristiques et permet de les comparer à celles de la littérature :

Ce travail		Attributions	Données bibliographiques		
IR	R		IR c	c RAMAN	1
280-90		ν_3^{+osc}	(1)	(7)	(7)
255 } 242 }	246 } 243 }	ν_1	248	243	254
	234 }				
228	229 } 223 }	ν_3	222	228-30	245
	113	ν_2	108	110	101
	98 } 92 } 89 }	ν_4	91	94-86	81

TABEAU -III - FREQUENCES CARACTERISTIQUES DU TRIBROMURE D'ANTIMOINE.

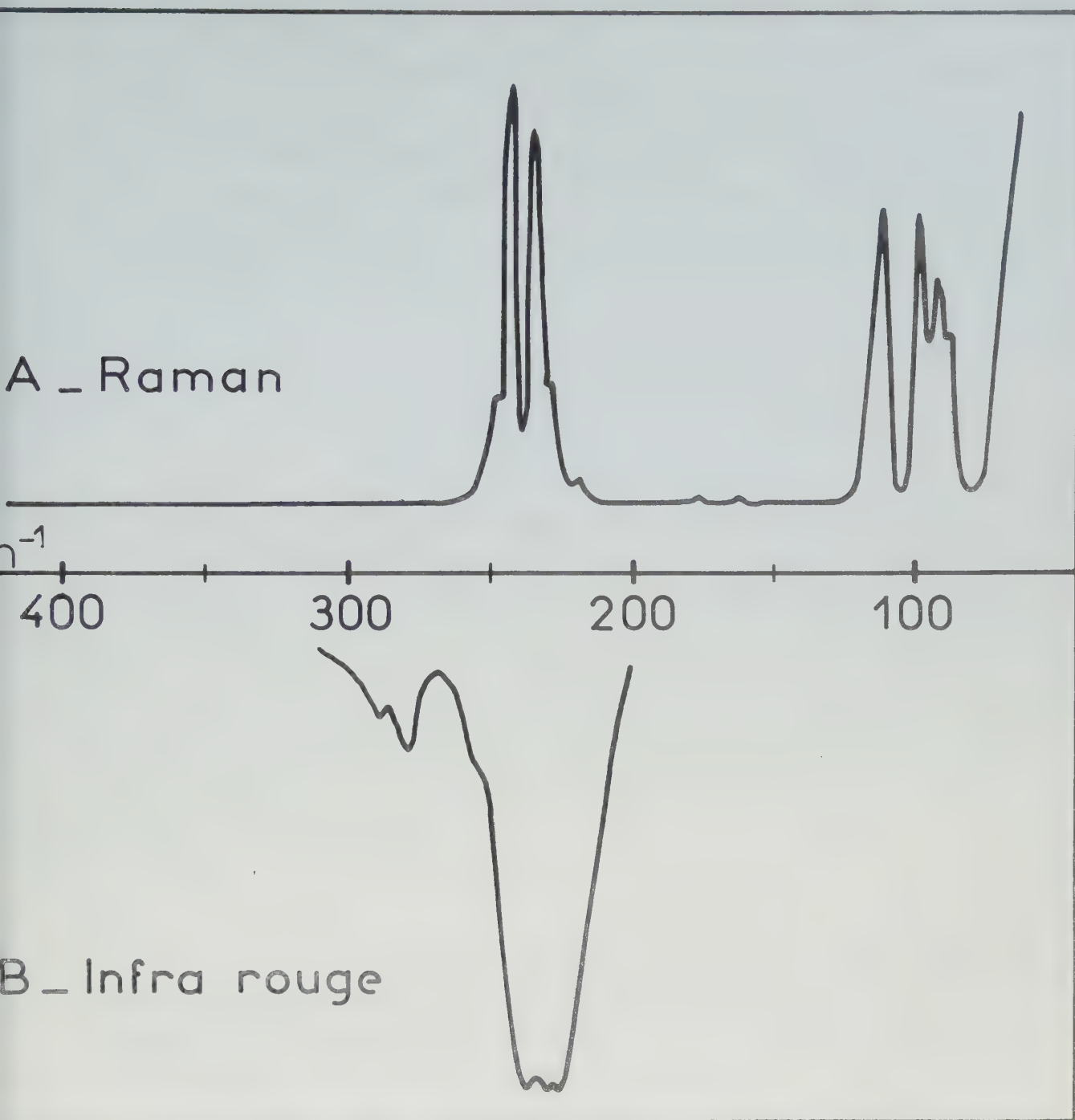


Fig. 2

Là encore plusieurs bandes présentent une certaine multiplicité due au champ cristallin.

CUSHEN et HULME (8) ont montré d'ailleurs que Sb Br_3 , isotype de Sb Cl_3 , appartient au groupe spatial $P_{n\text{-}ma}$. Ayant à l'état libre une symétrie C_{3v} , il obéit donc au même tableau de corrélation.

Ceci conduit aux attributions suivantes :

$$\begin{array}{ll}
 \nu_1 (A_1) & \begin{array}{l} \nearrow \text{R.} \quad (246, 243) \\ \searrow \text{I.R.} \quad (255, 242) \end{array} \\
 \nu_3 (E) & \begin{array}{l} \nearrow \text{R.} \quad (234, 229, 223, \text{---}) \\ \searrow \text{I.R.} \quad (228, \text{---}, \text{---}, \text{---}) \end{array} \\
 \nu_2 (A_1) & \begin{array}{l} \nearrow \text{R.} \quad (113, \text{---}) \\ \searrow \text{I.R.} \end{array} \\
 \nu_4 (E) & \begin{array}{l} \nearrow \text{R.} \quad (98, 92, 89, \text{---}) \\ \searrow \text{I.R.} \end{array}
 \end{array}$$

La compatibilité est excellente entre les résultats expérimentaux et les corrélations ; en particulier on ne retrouve plus les difficultés rencontrées au sujet de ν_1 et ν_3 pour Sb Cl_3 . Ceci est d'ailleurs une confirmation des attributions faites pour ce dernier.

Il y a aussi accord global avec les attributions faites dans l'état solide par DAVIS et OETGEN (1) en I.R. et par EVANS (7) en Raman.

Un massif de faible intensité apparaît en outre, en IR, à $280 - 290 \text{ cm}^{-1}$. Comme aucune combinaison de fréquences de vibrations internes ne conduit à cette valeur, il faut envisager, comme dans le cas de Sb Cl_3 , un couplage avec les vibrations de réseau.

Par exemple : $280 - 290 = \nu_3 + 60 \text{ (osc)}$ ou $\nu_1 + 50 \text{ (osc)}$

3. LE TRIODURE D'ANTIMOINE

Pour ce composé, étant donné la limite spectrale du spectromètre IR -225 P.E. (200cm^{-1}), les résultats I.R. sont très insuffisants. Le spectre Raman par contre est représenté sur la figure 3. Il est comparé dans le tableau IV aux données bibliographiques existantes.

Ce travail			Données bibliographiques		
I.R.	R.	Attrib	R (c)	(c) IR	(1)
			(4)	(9)	(4)
-	163	ν_1	160	177	167
-	144	ν_3	138	147	182
-	70	ν_2	67	89	88
-	-	ν_4	43	71	-
230?					

(c) = cristallisé

(1) = liquide

TABLEAU IV

FREQUENCES CARACTERISTIQUES DU TRIODURE D'ANTIMOINE

Il y a bon accord avec le spectre Raman de HOOPER et JAMES qui ont aussi étudié l'influence du champ cristallin, d'après la structure rhomboédrique R_3 (S_6) déterminée par TROTTER et ZOBEL (10). La corrélation des groupes de symétrie est la suivante :



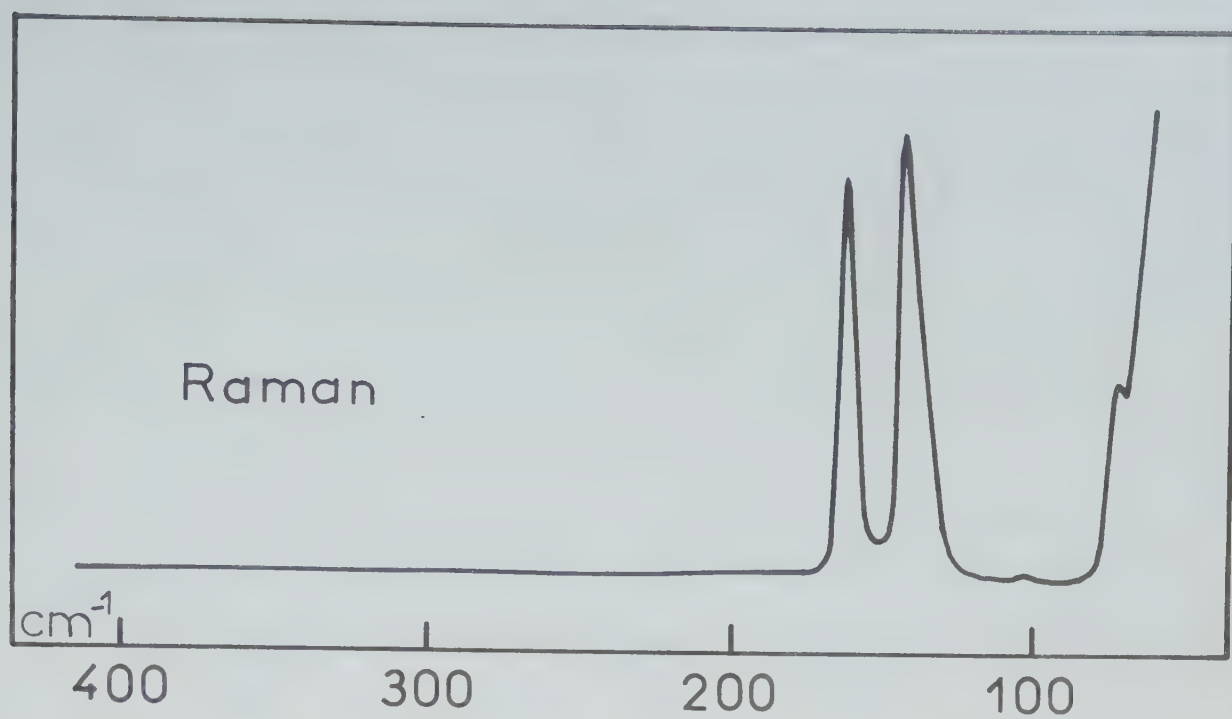


Fig. 3

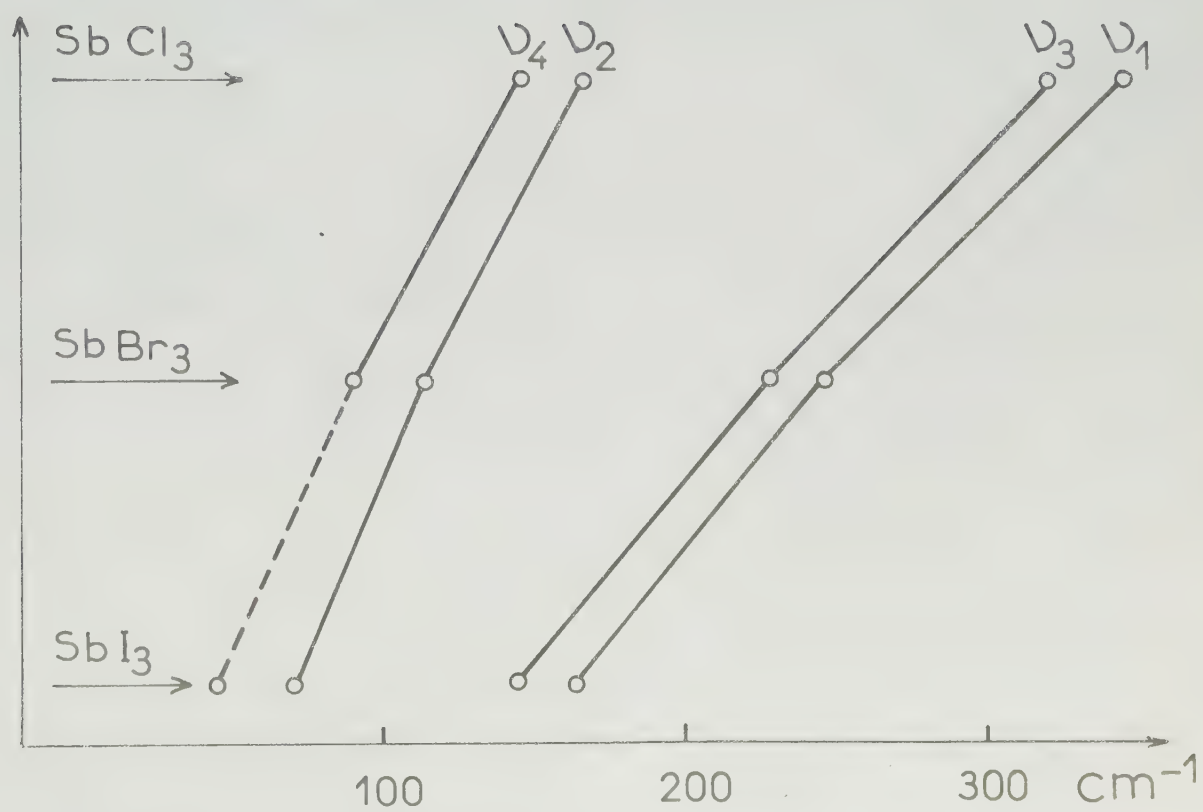


Fig - 4

Les fréquences observées en Raman sont attribuées selon le schéma de corrélation ci-dessous, emprunté à HOOPER et JAMES.

	Ce travail		HOOPER et JAMES	
$V_1(A_1)$	Au	(—	177)	I R
	Ag	(163	160)	Raman
$V_3(E)$	Eu	(—	147)	I R
	Eg	(144	138)	Raman
$V_2(A_1)$	Au	(—	89)	I R
	Ag	(70	67)	Raman
$V_4(E)$	Eu	(—	71)	I R
	Eg	(—	43)	Raman

En résumé l'étude des perturbations amenées par le champ cristallin aux spectres normaux des halogénures d'antimoine permet de classer sans ambiguïté les fréquences expérimentales des vibrations infrarouge et Raman.

PARTIE EXPERIMENTALE -

La préparation et la purification des trihalogénures d'antimoine a été décrite par ailleurs (11).

Les spectres Raman ont été obtenus sur le spectromètre PH_1 de la Coderg, la raie excitatrice étant la raie $\lambda = 6328,17 \text{ \AA}$ d'un laser He - Ne de 80 mW, Spectraphysics 125. Les échantillons solides sont placés à l'intérieur d'un tube en verre Pyrex de $\varnothing = 2 \text{ mm}$, situé verticalement sur la platine et perpendiculairement au faisceau du laser.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés jusqu'à 200 cm^{-1} sur un spectromètre à double faisceau I.R. 225 de Perkin Elmer. Les échantillons sont mis entre deux fenêtres de silicium monocristallin et les spectres pris dans deux conditions de préparation différentes ; le produit est dans un cas sous forme de pellicule solide très fine, et dans un autre, en suspension dans du fluorolube, préalablement séché et dégazé, l'épaisseur de ce film étant de l'ordre de $0,05 \text{ mm}$.

- 1) P.W. DAVIS et R.A. OETGEN : J. of Molec. Spectros. 1958 , 2. 253
- 2) K. VANKATESWARLU et S. SUNDARAM : Proc. Phys. Soc. London 1958, A69. 180
- 3) P.K. BISHUI et R.C. SIKAR : Ind. J. of Phys. 1968, 42. 330
- 4) M.A. HOOPER et D.W. JAMES : Spectrochim. Acta. 1969 , A25. 569
- 5) H. BRAUNE et G. ENGELBRACHT: Z.f. Phys. Chem. 1932, B19. 303
- 6) I. LINQUIST et A. NIGGLI : J. of Inorg. and Nucl. Chemistry 1956, 2. 345
- 7) J.C. EVANS : J. of Molec. Spectros. 1960 , 4. 435
- 8) D.W. CUSHEN et R. HULME : J. of Chem. Soc. 1962 , 2218
- 9) T.R. MAMLEY et D.A WILLIAMS : Spectrochim. Acta. 1965, 21. 1467
- 10) J. TROTTER et T. ZOBEL : Zeitsch. f. Kristall , 1966 , 123 (S). 67

LES DIHALOGENURES DE GALLIUM

Ce mémoire constitue la première étude par spectroscopie de vibration des dihalogénures dans l'état solide.

Il est actuellement bien établi que les dihalogénures de gallium sont en fait des tetrahalogénogallate (III) de gallium (I) : $\text{Ga}^+(\text{GaX}_4)^-$; les études magnétiques (1), cristallographiques (2) et spectroscopiques (3-4) le confirment. Ces anions GaX_4^- ont aussi été mis en évidence dans de nombreux composés à cation monovalent, dans l'état solide ($\text{Na}^+\text{GaCl}_4^-$ (5), $\text{NO}^+\text{GaCl}_4^-$ (6)) et en solution (7-8).

Non perturbés, ils ont une symétrie tétraédrique ; leurs modes normaux de vibration sont donc :

$$\Gamma_{\text{GaX}_4^-} = A_1 + E + 2F_2$$

Tous ces modes sont actifs en Raman, mais seules les $2F_2$ le sont en I.R. ; aussi ces composés n'ont-ils été étudiés jusqu'à présent que par spectroscopie Raman. Par ailleurs, aucune interprétation des spectres à l'état solide n'a été entreprise.

I - LE DICHLORURE DE GALLIUM

Les spectres I.R. et Raman du tetrachlorogallate (III) de gallium (I) sont représentés sur les figures 1a et 1b.

Le tableau I rassemble les fréquences caractéristiques et permet de les comparer aux données bibliographiques existantes (Etudes Raman de Ga_2Cl_4 fondu et en solution).

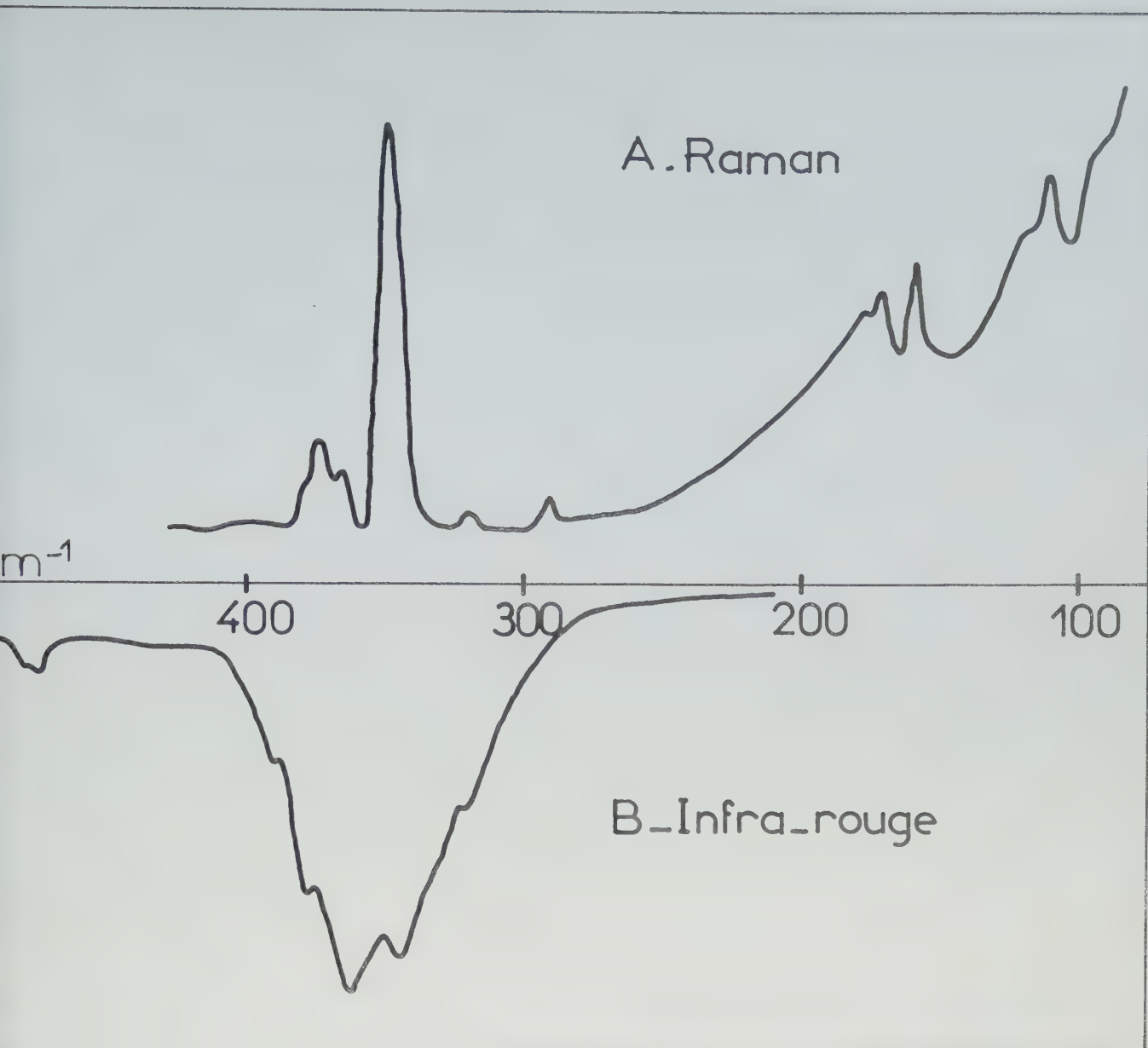


Fig.1

Attribution	Ce Travail		Bibliographie	
	I.R.	Raman	R. fondu	R. en solution
ν_1	348	349	(3) 346	(7a) 346
ν_2	-	{ 120 111	115	114
ν_3	{ 390 380 365	{ 380 375 364	380	386
ν_4	-	{ 178 171 161	153	149
$\nu_3 + \text{osc}$	470-80			
$2\nu_4$	320	322		
$\nu_2 + \nu_4$		292		
osc		97		

Tableau I

L'accord avec la littérature est bon en ce qui concerne les vibrations fondamentales.

Il apparaît en outre une vibration à 97 cm^{-1} que l'on attribue à une vibration de réseau (à comparer à la vibration à 99 cm^{-1} de Ga_2Cl_6).

Cette oscillation est couplée à la vibration de valence antisymétrique ν_3 , à $470\text{-}480 \text{ cm}^{-1}$.

Cette attribution semble préférable à celle d'une combinaison $\nu_1 + \nu_2$; en effet, cette ^{dernière} combinaison appartient à la représentation irréductible A_1 , et devrait donc être plus intense en Raman qu'en I.R.; or dans ce

travail elle n'apparaît qu'en I.R.

Il convient de signaler l'harmonique $2\nu_4$ à 322 cm^{-1} et la combinaison $\nu_2 + \nu_4$ à 292 cm^{-1} .

Influence du champ cristallin

GARTON et POWELL (2) ont mis en évidence dans Ga_2Cl_4 solide, l'existence d'ion Ga^+ isolés et de groupes GaCl_4^- . La symétrie du cristal est orthorhombique, groupe spatial Pnna (D_{2h}^6) avec quatre motifs Ga_2Cl_4 par maille. Les tétraèdres GaCl_4^- occupent des sites $C_2(3)$; le tableau de corrélation peut donc être établi (Tableau II).

Groupe Ponctuel		Groupe de Site		Groupe Facteur
Td		C_2		D_{2h} R I.R.
A_1	→	A	→	$\begin{Bmatrix} A_g \\ B_{1g} \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} A_u \\ B_{1u} \end{Bmatrix}$
E	↗ ↘	B	→	$\begin{Bmatrix} B_{2g} \\ B_{3g} \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} B_{2u} \\ B_{3u} \end{Bmatrix}$
F_2	↗ ↘ ↗ ↘			

Tableau II

Il n'y a pratiquement pas de couplage intermoléculaire dans le champ cristallin. En effet, la levée de dégénérescence conduit simplement aux représentations irréductibles du groupe de site, ~~c'est-à-dire que~~ ν_3 et ν_4 sont détripées, ν_2 est dédoublée, et ν_1 reste unique ; en aucun cas n'apparaissent les composantes dues au groupe facteur. Il est simple de vérifier ces conclusions en notant que la vibration $\nu_1(A_1)$ devient active en I.R., malheureusement en ce qui concerne ν_2 , la limite spectrale du PE 225 (200cm^{-1}) empêche de procéder à la même vérification.

II - LE DIBROMURE DE GALLIUM

Les spectres des figures 2a et 2b, et le tableau III rendent compte des résultats. Pour ce composé aussi, il n'existent que des données bibliographiques concernant les spectres Raman à l'état fondu ou en solution.

Attribution	Ce Travail		Bibliographie	
	I.R.	Raman	R. fondu	R. en solution
ν_1	210	211	(4) 209	(7b) 210
ν_2	-	84	79	71
ν_3	$\left. \begin{array}{l} 281 \\ 265 \\ 255 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 285 \\ 280 \\ 270 \end{array} \right.$	288	278
ν_4	-	$\left\{ \begin{array}{l} 120 \\ 109 \end{array} \right.$	107	102
$\nu_2 + \nu_4$		195		
$\left. \begin{array}{l} \nu_2 + \text{osc} \\ \nu_4 + \text{osc} \end{array} \right\}$		154 - 170		

Tableau III

Les spectres sont comparables à ceux de Ga_2Cl_4 (en particulier ν_1 est active en I.R.), et les levées de dégénérescence sont identiques. Aussi, en l'absence de tout autre renseignement sur la structure cristalline, on peut admettre qu'elle ne doit pas être fondamentalement différente de celle de Ga_2Cl_4 (groupe spatial isomorphe de D_{2h}).

De plus la combinaison à 195 cm^{-1} semble correspondre à $\nu_2 + \nu_4$ et être analogue de la bande à 292 cm^{-1} rencontrée dans Ga_2Cl_4 .

Quant au massif à $154 - 170 \text{ cm}^{-1}$, seule une combinaison de vibrations internes et d'oscillations de réseau permet de rendre compte de ces

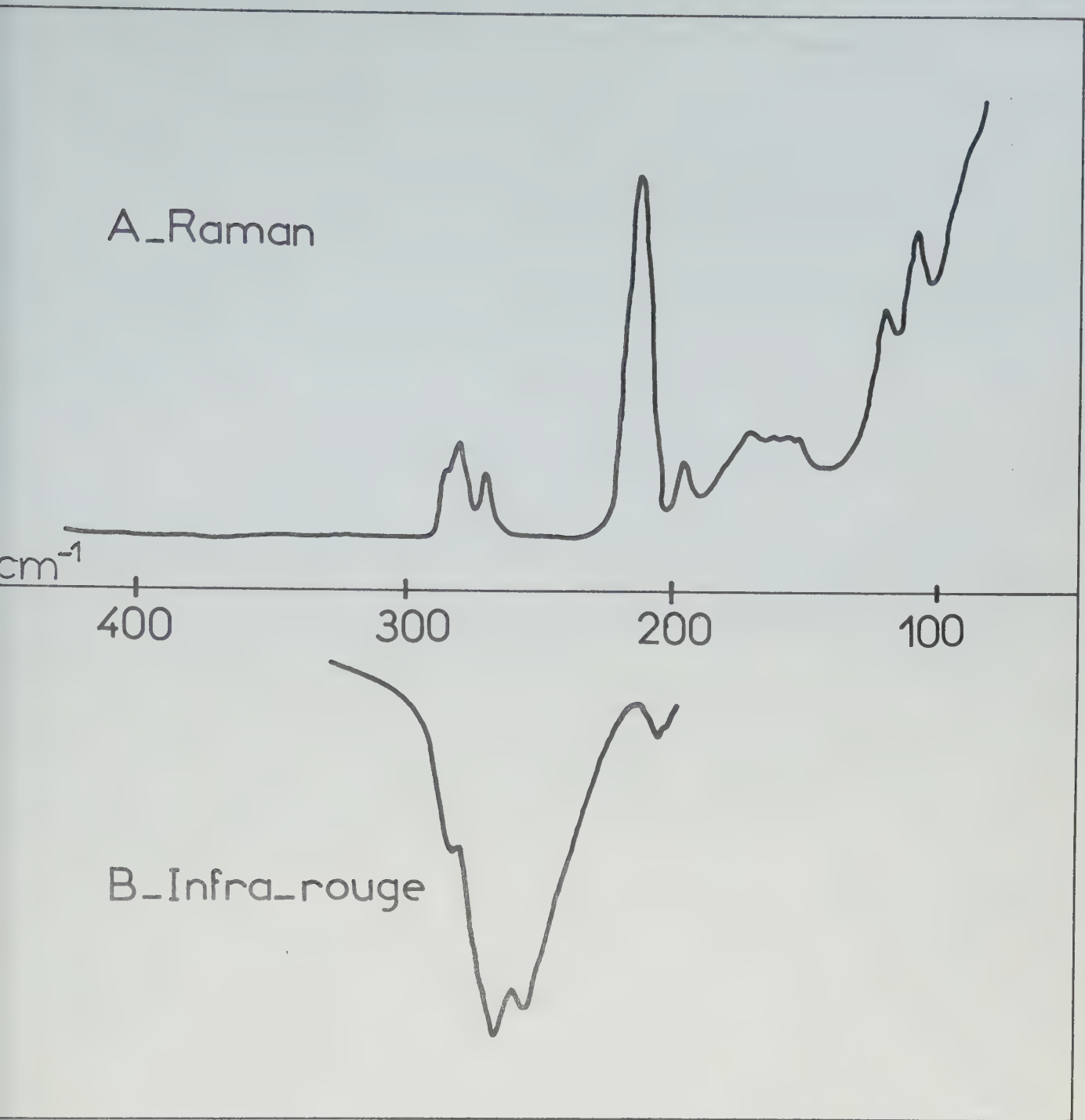


Fig.2

fréquences : en l'occurrence $\nu_2 + \text{osc}$, et $\nu_4 + \text{osc}$; ce qui conduit à attribuer à la première oscillation de réseau une énergie voisine de 70cm^{-1} .

Pour confirmer cette hypothèse le spectre de Ga_2Br_4 fondu a été enregistré ; il y apparaît des bandes à 280 , 211 , 109 et 84cm^{-1} , sans aucune levée de dégénérescence, tandis que le massif à $154 - 170\text{cm}^{-1}$ disparaît, ce qui rejoint les résultats obtenus par WOODWARD et GREENWOOD (4) et confirme l'attribution proposée.

III - LE DIODURE DE GALLIUM

Les données bibliographiques concernant ce composé sont encore moins nombreuses. Le tableau IV représente à titre indicatif, en même temps que les données de ce travail, les fréquences caractéristiques du spectre Raman de GaI_4^- en solution.

Les figures 3a et 3b reproduisent les spectres.

Attribution	Ce Travail		Bibliographie
	I.R.	R.	Raman en solution
ν_1	-	146	(7c) 145
ν_2	-	{ 60 66	52
ν_3	{ 232 220 210	232	222
ν_4		89	73
	275	275	
osc		52	

Tableau IV

A_Raman

300 200 100 cm^{-1}

B_Infra-rouge

Fig. 3

Le spectre I.R. est évidemment très limité.

On voit qu'il y a une légère différence entre les fréquences de GaI_4^- en solution, et à l'état solide, ce qui est normal si l'on remarque que les champs de force agissant sur l'ion GaI_4^- sont eux-mêmes différents. Dans le premier cas il s'agit d'un champ créé par les molécules polaires du solvant (H_2O), et dans le second, du champ créé par les ions environnants, dans le cristal. Ce dernier est d'ailleurs responsable de la levée de dégénérescence des bandes $\text{F}_2(\text{Td})$, ν_3 et ν_4 .

L'épaule à 52 cm^{-1} est attribué à une oscillation de réseau, (évolution énergétique normale de cette oscillation : chlorure (97 cm^{-1}), bromure (70 cm^{-1})) sans qu'on puisse à priori exclure la possibilité qu'il provienne de la levée de dégénérescence de $\nu_2(\text{E})$.

Enfin, la bande à 275 cm^{-1} , faible en Raman, un peu plus intense en I.R., peut être la combinaison $\nu_3 + 52 \text{ cm}^{-1}$ quoiqu'on ne puisse rejeter à priori, pour les raisons indiquées ci-dessous, qu'il s'agisse d'une trace de Ga_2I_6 .

En conclusion, il est possible de représenter à partir des résultats précédents, l'évolution des fréquences fondamentales dans la série $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 - \text{Ga}_2\text{Br}_4 - \text{Ga}_2\text{I}_4$ (fig. 4) . Il convient de souligner que ce déplacement est régulier, et nettement plus important pour les vibrations de valence que pour les vibrations de déformation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le dichlorure et le dibromure de gallium sont préparés selon la réaction :



Les deux constituants, trihalogénures de gallium et gallium métallique, sont introduits dans un tube que l'on scelle sous vide, et maintenus jusqu'à réaction totale à 180°.

Le diiodure est préparé par synthèse directe sous vide des quantités stoechiométriques, à une température voisine de 200°.

Les spectres I.R. et Raman ont été enregistrés respectivement sur les spectromètres I.R. 225 de Perkin Elmer et pH_1 de Coderg (Raman à laser He-Ne).

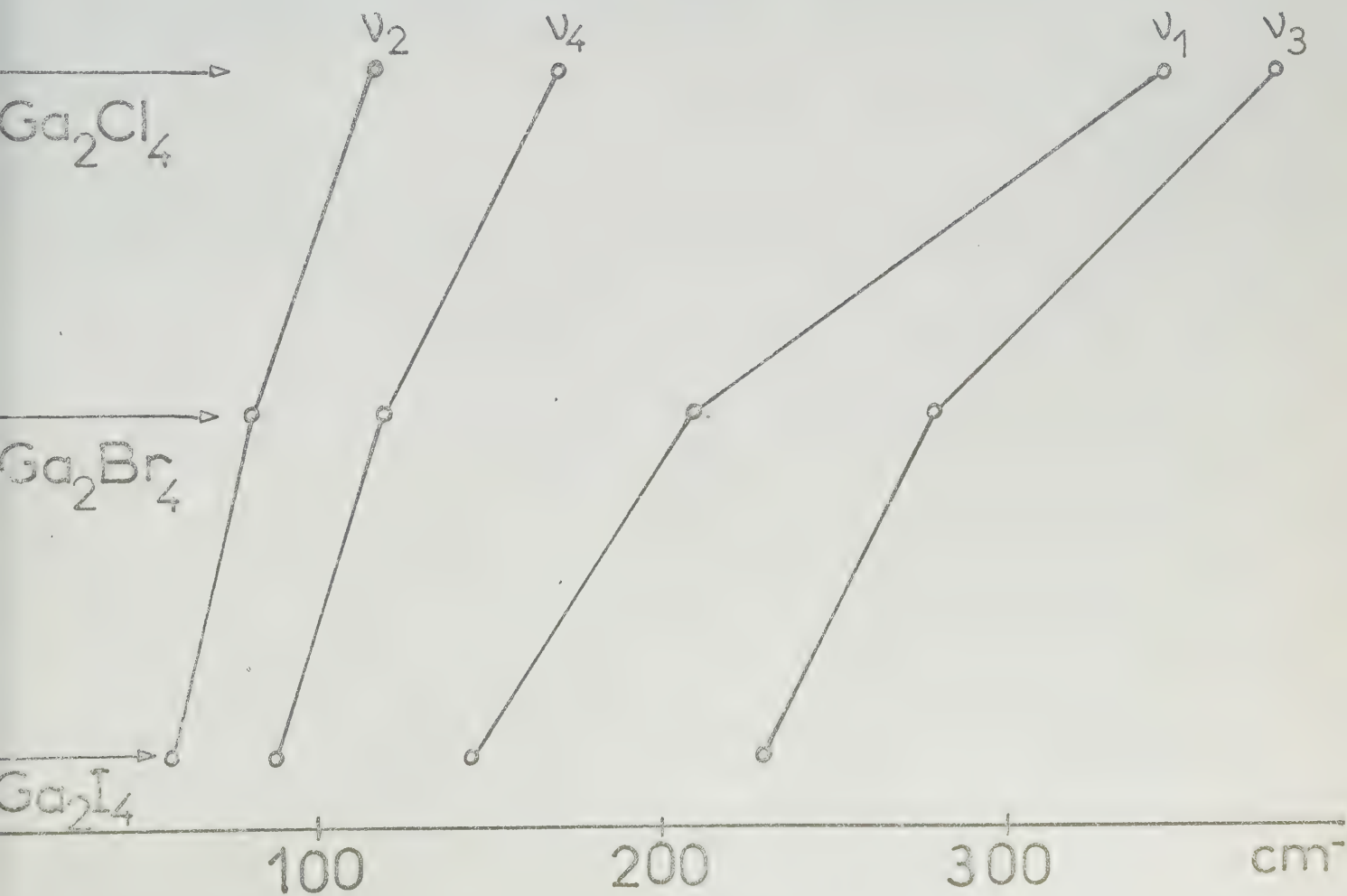


Fig. 4

- 1) W. KLEMM et W. TILK : Z. Anorg. Chem. 1932, 207. 175
- 2) G. CARTON et H.M. POWELL ; J. of Inorg. Nucl. Chem. 1957, 84. 4
- DX 3) L.A. WOODWARD, G. CARTON et HL. ROBERTS : J. Chem. Soc. 1956, 3723
- DX 4) L.A. WOODWARD, NN. GREENWOOD, JR. HALL, IJ. WORRELL ; J. Chem. Soc. 1958, 1505
- 5) P.I. FEDEROV et V.M. YAKUNINA : Zh. Neorg. Khim. 1963, 8. 2103
- 6) J.R. PARTINGTON, A.L. WHYNES : J. Chem. Soc. 1948, 1952
- 7) a) L.A. WOODWARD, A.A. NORD : J. Chem. Soc. 1958, 3721
b) L.A. WOODWARD, A.A. NORD : J. Chem. Soc. 1955, 2655
c) L.A. WOODWARD, G.H. SINGER : J. Chem. Soc. 1958, 716
- 8) J. NIXON et R.A. PLANE : J. of Am. Soc. 1962; 84. 4445

LES TRIHALOGENURES DE GALLIUM

INTRODUCTION

La connaissance des spectres de vibration des trihalogénures de gallium est nécessaire pour rendre compte de la nature des interactions dans les composés d'addition GaX_3 ; SbX_3 (1).

Les résultats des mesures de tension de vapeur (2) de diffraction électronique (3,4), de NQR (5,6), et de cristallographie (7,8) concordent sur le fait que le trichlorure et le tribromure de gallium sont dimères dans tous les états (faible pourcentage de dissociation à l'état gazeux). Le triiodure de gallium est dimère dans l'état solide (8) mais est fortement dissocié à l'état gazeux (2), les mesures de diffraction électronique conduisent dans ce cas à une symétrie D_{3h} .

Le dimère Ga_2X_6 non déformé a la symétrie D_{2h} (figure 1).

Différents auteurs (10, 13) l'ont prise comme base pour leurs attributions des modes normaux de vibration. Ces modes au nombre de 18 se répartissent ainsi :

$$\Gamma_{\text{Ga}_2\text{X}_6} = 4 A_g + A_u + 2 B_{1g} + 3 B_{1u} + 2 B_{2g} + 2 B_{2u} + B_{3g} + 3 B_{3u}$$

BELL et LONGUET-HIGGINS (14) ont représenté les mouvements correspondant à chaque type de symétrie, mais ces représentations ne sont qu'indicatives dans le cas des trihalogénures de gallium, dans lesquels existe indubitablement un fort couplage.

Outre le travail ancien de GERDING (10), il faut citer ceux de BALLS et DOWNS (11) et de BEATTIE ... (12). Leur désaccord est très important, et justifie une étude complète des spectres d'absorption et de diffusion des trihalogénures de gallium.

De plus, aucune interprétation de la multiplicité des bandes à l'état solide n'a jusqu'ici été tentée.

Influence de l'hydrolyse

L'hygroscopicité du produit rend délicates les conditions d'obtention des spectres. En I.R principalement, une hydrolyse infime peut toujours se produire; elle est une des causes de désaccords entre les différents auteurs.

Son influence a été systématiquement étudiée en enregistrant des spectres après exposition des échantillons à l'air ambiant, suivant des temps plus ou moins longs.



Fig.1

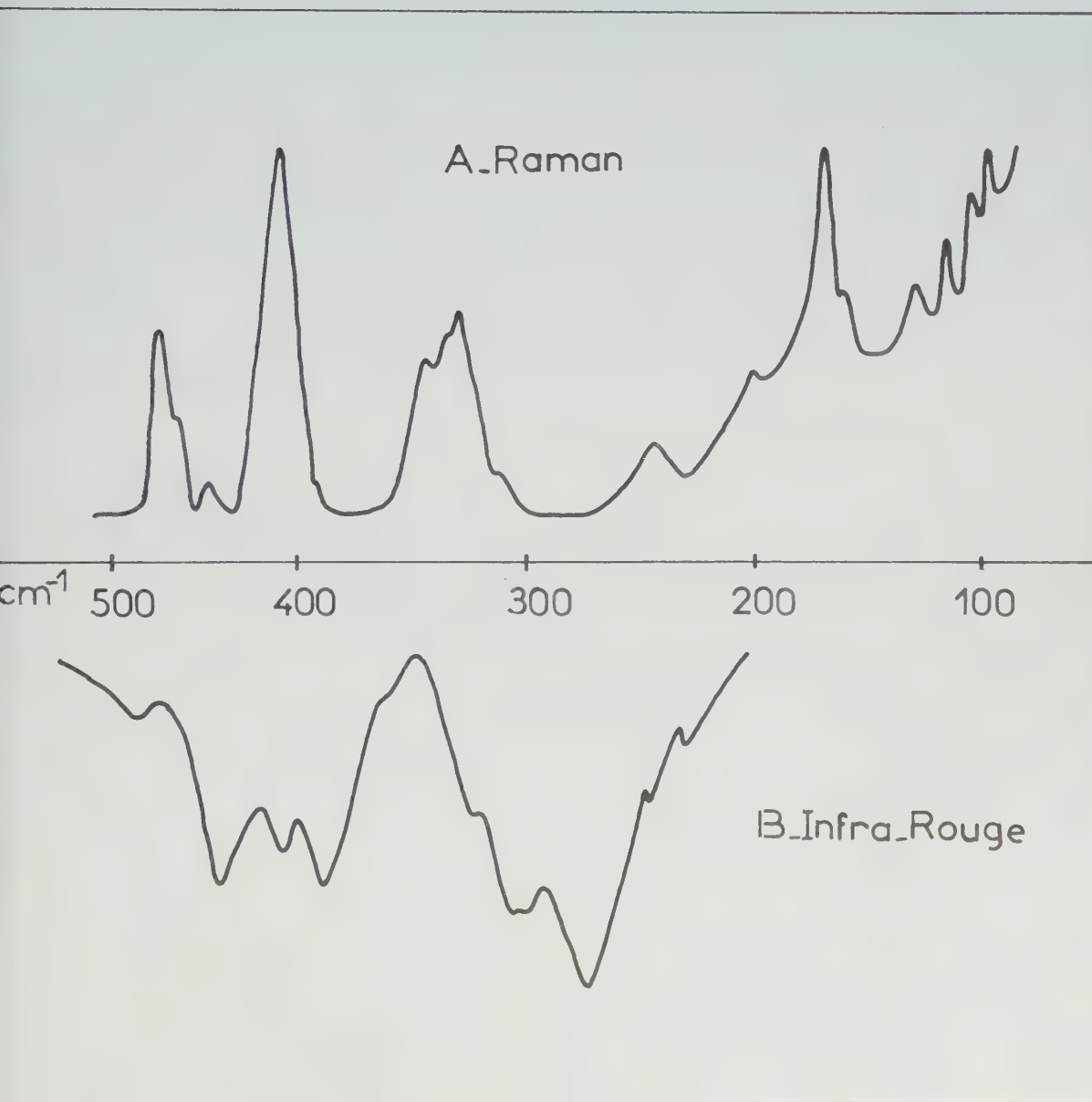


Fig.2

Les bandes parasites qui apparaissent et se développent au détriment des autres sont les suivantes :

410, 365, 300	cm ⁻¹	pour Ga ₂ Cl ₆	hydrolysé
301, 230	cm ⁻¹	pour Ga ₂ Br ₆	"
252, 222	cm ⁻¹	pour Ga ₂ I ₆	"

LE TRICHLORURE DE GALLIUM DIMERE

Les spectres IR et Raman de ce composé (fig. 2a, 2b) sont assez complexes. Le tableau I permet de comparer les fréquences caractéristiques observées aux données bibliographiques.

Attributions	ce travail		données bibliographiques		
	IR	Raman	Liquide		Solide
					(11) (12)
B _{1u} { v ₈ v ₉ v ₁₀	433	437			420 464
		205			123 —
	—				73 —
B _{2u} { v ₁₃ v ₁₄	310	315			365 305
	—				303 114
B _{3u} { v ₁₆ v ₁₇ v ₁₈	385	390			394 390
	275				466 300
		161			277 156
A _g { v ₁ v ₂ v ₃ v ₄ B _{1g} { v ₆ v ₇ B _{2g} { v ₁₁ v ₁₂ B _{3g} v ₁₅	410	407	(11) 412	(12) 413	(12) 405
	325	331	342	318	330
		169	321	167	167
		99	167	100	98 - 104
		345	—	231	243
		130	107	128	125
	470	461	464	462	458
v ₂ + v ₁₂ 2v ₃ v ₁₅ + v ₇ v ₁₂ + v ₇ v ₃ + v ₄		106	96	113	117
		117	228	215	—
		452	268	268	
		338		344	
	248	247			
		235			
				268	

Fréquences fondamentales

On note immédiatement qu'il existe un important désaccord entre les résultats de ce travail et ceux de BALLS et DOWNS; il semble que ces auteurs aient travaillé avec des produits hydrolysés, car toutes les bandes liées à l'hydrolyse, mentionnées plus haut, apparaissent dans leurs spectres. L'accord avec BEATTIE et coll. est plus satisfaisant, quoique certains points litigieux subsistent encore.

En particulier les bandes d'absorption à 470 et 433cm^{-1} sont nettement résolues ici; la première est faible et la seconde très intense.

L'intensité relative est inversée en Raman. Cette activité sélective conduit à attribuer séparément les bandes ν_8 et ν_{11} respectivement à $433 - 437\text{cm}^{-1}$ et $461 - 470\text{cm}^{-1}$.

D'autre part il existe dans le spectre Raman deux bandes fines et intenses à 117 et 106cm^{-1} , attribuées à ν_{15} et ν_{12} . BEATTIE n'a observé que la raie à 117cm^{-1} qu'il a attribuée à ν_{12} , et a placé ν_{15} à 215cm^{-1} . Cette dernière valeur est beaucoup trop élevée si on la compare à celles obtenues dans des composés homologues (Al_2X_6 ou In_2X_6).

Deux remarques justifient l'attribution proposée ici : ν_7 , ν_{15} et ν_{12} correspondent à des mouvements très voisins; et en outre, les calculs de BEATTIE (qui ont conduit dans tous les cas à des résultats par excès) indiquent pour ν_{15} , 155cm^{-1} , valeur nettement inférieure à 215cm^{-1} .

Enfin l'attribution de 345cm^{-1} à ν_6 (BEATTIE = 243cm^{-1}), point particulièrement important, fera plus loin l'objet d'une discussion détaillée.

Combinaisons

Il apparaît dans le tableau I, des bandes supplémentaires qui correspondent certainement à des combinaisons.

$$452 = \nu_2 + \nu_{12} \quad (\text{B}_{2g})$$

$$338 = 2 \nu_3 \quad (\text{A}_g)$$

$$247 = \nu_{15} + \nu_7 \quad (\text{B}_{2g})$$

$$235 = \nu_{12} + \nu_7 \quad (\text{B}_{3g})$$

La combinaison à 268 mentionnée par BALLS .., et BEATTIE n'apparaît que dans le liquide.

Influence du champ cristallin

WALLWORK et WORRAL⁽⁷⁾ ont montré que Ga_2Cl_6 cristallise dans le système triclinique, groupe spatial $P_1(\text{Ci})$ avec un motif dimère par maille, ce qui conduit au tableau de corrélation suivant :

Groupe ponctuel		Groupe de site		Groupe facteur
D_{2h}	→	Ci	→	Ci

Le groupe facteur est identique au groupe de site. La molécule conserve donc son centre de symétrie.

Il faut signaler que les bandes observées sont simples, ce qui confirme l'existence d'un motif unique par maille.

Cependant les bandes (g) intenses en Raman apparaissent avec une intensité réduite en IR ; inversement les bandes (u) apparaissent faiblement en Raman. Il y a donc une distorsion non négligeable de la molécule de la maille élémentaire.

Note concernant le pont :

La molécule dimère Ga_2Cl_6 est constituée de deux molécules GaCl_3 liées par deux ponts chlore. On peut considérer que, malgré l'important couplage, un certain nombre de fréquences sont caractéristiques du cycle résultant de cette dimérisation.

A l'exception de la vibration de déformation dans le plan ν_4 à 99 cm^{-1} (étirement du cycle) et de déformation hors du plan ν_{10} ($< 90 \text{ cm}^{-1}$), ces fréquences sont toutes situées dans un domaine s'étendant de 275 à 345 cm^{-1} . Ce sont la vibration de pulsation ν_2 (331 cm^{-1}) et les vibrations dans le plan ν_6 (345 cm^{-1}), ν_{13} (315 cm^{-1}) et ν_{17} (275 cm^{-1}).

LE TRIBROMURE DE GALLIUM DIMERE

Les figures 3a et 3b représentent les spectres obtenus. Le tableau II regroupe les attributions proposées, ainsi que celles des différents auteurs.

attributions	ce travail		données bibliographiques		
	I.R.	R	Liq.		Sol.
					(11) (13)
$B_{1u} \begin{cases} \nu_8 \\ \nu_9 \\ \nu_{10} \end{cases}$	348-340 — —				346 347 93 102 — —
$B_{2u} \begin{cases} \nu_{13} \\ \nu_{14} \end{cases}$	228-215 —				227 232 220 82
$B_{3u} \begin{cases} \nu_{16} \\ \nu_{17} \\ \nu_{18} \end{cases}$	268 — —				313 268 264 188 185 90
			(11)	(13)	(13)
$A_g \begin{cases} \nu_1 \\ \nu_2 \\ \nu_3 \\ \nu_4 \end{cases}$		293-289 203 117 —	287 201 221 118	288 201 120 65	291 204 119 64
$B_{1g} \begin{cases} \nu_6 \\ \nu_7 \end{cases}$		245 85	— 83	— 83	241 85
$B_{2g} \begin{cases} \nu_{11} \\ \nu_{12} \end{cases}$		346-341 —	341 68	341 72	339-344 74
$B_{3g} \nu_{15}$		75	142	—	158
$\nu_{15} + \nu_7$		157			
$\nu_3 + \nu_4$				184	
$\nu_1 + \nu_4$				223	

Tableau II

Fréquences fondamentales et combinaisons

Comme pour le trichlorure, il y a désaccord avec BALLS et DOWNS, tandis

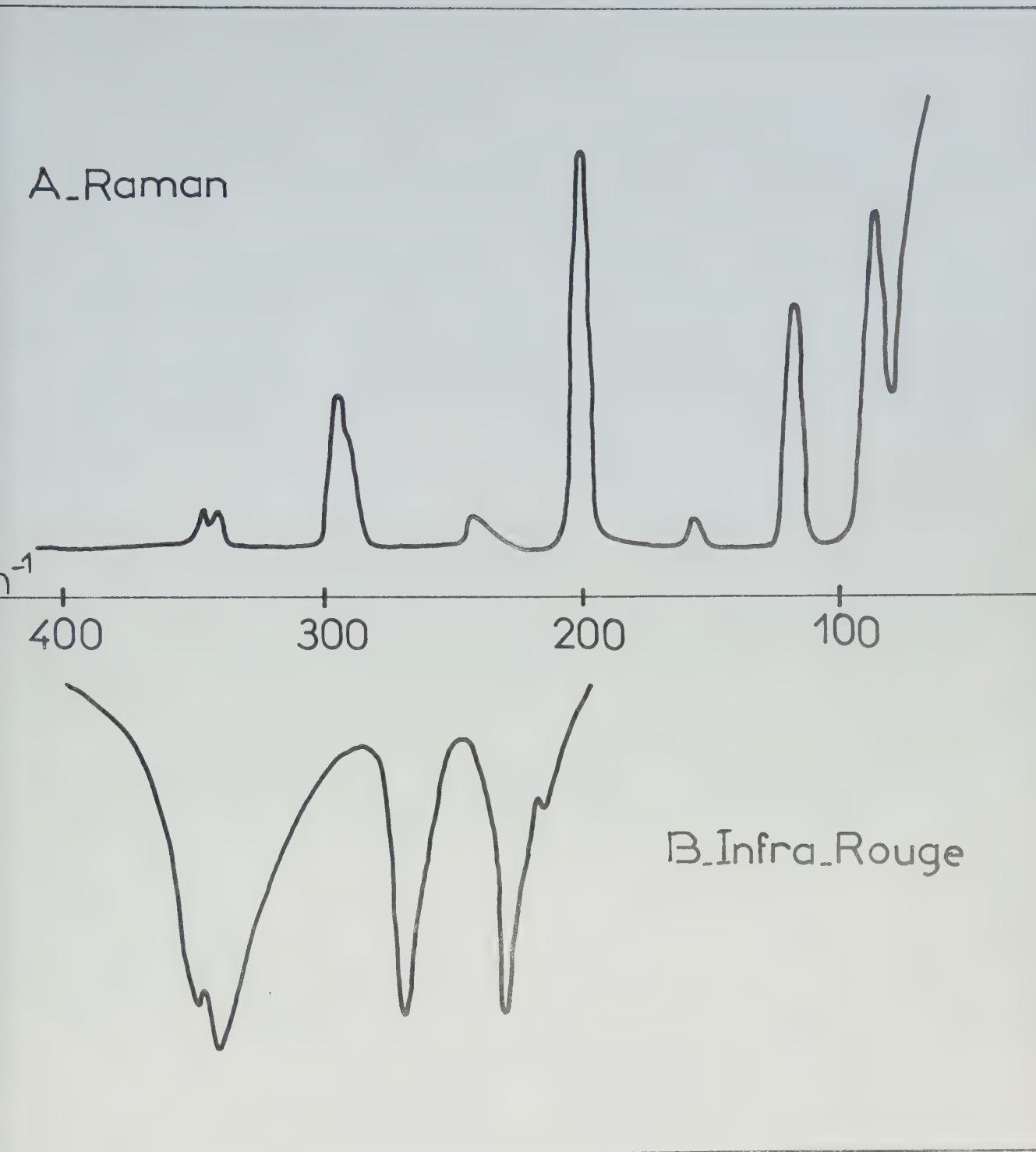


Fig. 3

que l'accord avec BEATTIE est plus satisfaisant.

Cependant que la vibration ν_{15} à 75cm^{-1} , demeure ici aussi un sujet de litige puisque ce dernier auteur lui-attribue la place à 158cm^{-1} . On préfère réserver cette valeur à la combinaison $\nu_{15} + \nu_7$ déjà observée dans le cas du trichlorure.

Influence du champ cristallin

Les seules données bibliographiques sur la structure cristalline des tri-halogénures de gallium étant celles de WILLMONK et WORRIL concernant Ga_2Cl_6 , il s'est avéré nécessaire d'entreprendre, successivement, dans le cadre de ce travail, l'étude cristallographique du tribromure et du triiodure de gallium.

Le premier de ces halogénures (*) est orthorhombique, groupe spatial Pbca (D_{2h}^{15}), et possèdent quatre molécules dimères par maille.

D'après les Tables Cristallographiques Internationales, celles-ci ne peuvent occuper qu'un ensemble de sites Ci à quatre positions équivalentes. On peut donc dresser le tableau de corrélation suivant:

groupe ponctuel	groupe de site	groupe facteur
D_{2h}	Ci	D_{2h}
A_g	A_g	A_g
B_{1g}		B_{1g}
B_{2g}		B_{2g}
B_{3g}		B_{3g}
A_u	A_u	A_u
B_{1u}		B_{1u}
B_{2u}		B_{2u}
B_{3u}		B_{3u}

Chaque vibration fondamentale de la molécule donne quatre composantes dans la maille, obéissant aux mêmes règles d'activité que la vibration qui les engendre.

$$\text{Ga}_2\text{Br}_6 : a = 16,99 \text{ \AA} \quad , \quad b = 5,93 \text{ \AA} \quad , \quad c = 11,93 \text{ \AA}$$

Ces conclusions sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. On remarque en effet immédiatement sur le tableau II que l'activité est sélective. Les bandes (g) actives en diffusion de la molécule isolée, demeurent actives en Raman et inactives en IR, et l'inverse se produit pour les bandes (u), actives en absorption. D'autre part les raies ne sont pas simples, et leur multiplicité conduit à admettre l'existence d'un certain couplage dans la maille.

LE TRIODURE DE GALLIUM DIMERE

Dans les figures 4a et 4b sont présentés les spectres, tandis que le tableau III permet de comparer ce travail aux données existantes.

Attributions	Ce travail		Données bibliographiques	
	I.R.	R	Liq.	Sol.
B_{1u} { ν_8 ν_9 ν_{10} B_{2u} { ν_{13} ν_{14} B_{3u} { ν_{16} ν_{17} ν_{18}	270-255			(21) (23) 270 273 — 107 — — 185 189 135 61 250 213 210 134 72 77
A_g { ν_1 ν_2 ν_3 ν_4 B_{1g} { ν_6 ν_7 B_{2g} { ν_{11} ν_{12} B_{3g} ν_{15}		233 148 91 — 199 78 276 - 268 — —	(23) 228 142 86 45 203 65 273 50 —	(23) 229 143 85 50 195 64 265 55 68
$2\nu_3$		182		

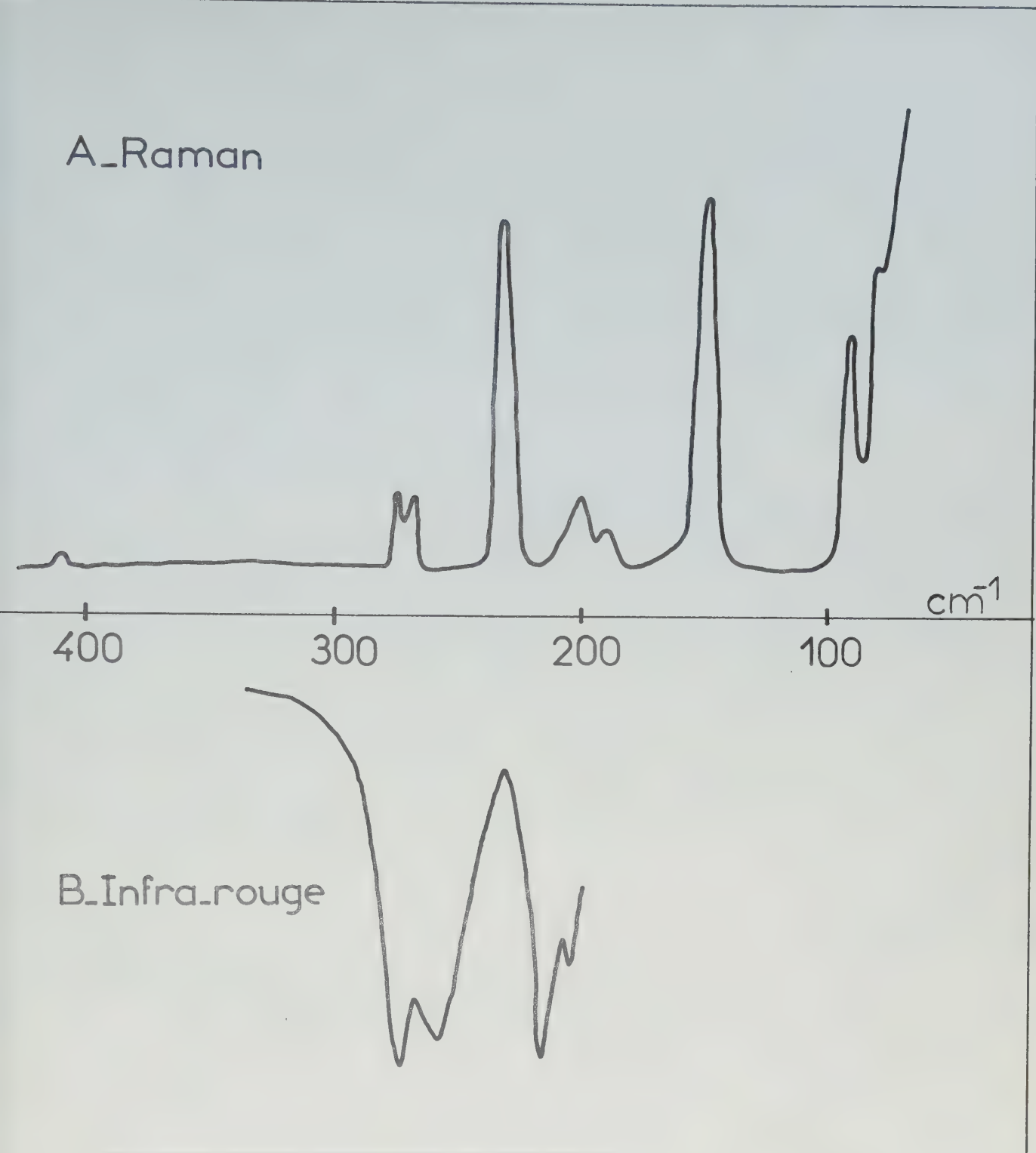


Fig.4

Fréquences fondamentales et combinaisons :

Pour ce composé, l'accord avec BEATTIE est parfait, alors qu'un désaccord important existe encore avec BALLS et DOWNS.

Il apparaît en plus dans le spectre Raman, une bande à 182cm^{-1} , faible, qui peut être attribuée à $2\nu_3$, comme dans le cas de Ga_2Cl_6 . Il peut aussi s'agir d'une raie laser (183cm^{-1}) exaltée.

Influence du champ cristallin :

On peut renouveler ici les considérations d'activité et de multiplicité des bandes faites précédemment dans le cas de Ga_2Br_6 , dont Ga_2I_6 est probablement isotype.

ETUDE GENERALE DES TROIS HALOGENURES

Note concernant ν_6 et ν_{15} :

Dans le spectre de Ga_2I_6 , la vibration ν_6 n'est attribuable qu'à 199cm^{-1} . Dans celui de Ga_2Br_6 , elle apparaît à 245cm^{-1} , d'après ce travail, ainsi que d'après le mémoire de BEATTIE. Dans le cas de Ga_2Cl_6 , cet auteur lui attribue 243cm^{-1} , ce qui est en contradiction avec l'évolution énergétique que doit subir cette vibration, lorsqu'on passe de l'iodure au bromure, puis au chlorure; cette évolution conduit à la placer nettement plus haut, à 345cm^{-1} .

Cette dernière attribution justifie celle proposée pour ν_{15} . En effet dans Ga_2Cl_6 , la bande à $247-235\text{cm}^{-1}$ n'étant plus attribuée à ν_6 , ne peut correspondre qu'à une ou plusieurs combinaisons, en l'occurrence $\nu_{15} + \nu_7$ et $\nu_{12} + \nu_7$. Or ces mêmes combinaisons apparaissent dans Ga_2Br_6 à 157cm^{-1} , ce qui permet d'attribuer dans ce cas 75cm^{-1} à ν_{15} , valeur compatible avec celle de 117cm^{-1} observée dans Ga_2Cl_6 .

Dans un article^{récent} portant sur l'étude de monocristaux par spectroscopie Raman à laser, BEATTIE et GILSON (15) indiquent une erreur d'attribution dans leur précédent mémoire (12) et la corrigent en plaçant ν_{12} à 104cm^{-1} et ν_{15} à 117cm^{-1} . Ceci constitue une vérification supplémentaire des hypothèses avancées plus haut.

Evolution générale des spectres :

La figure 5 représente l'évolution des différentes bandes de vibrations dans la série Ga_2Cl_6 , Ga_2Br_6 , Ga_2I_6 .

A l'exception du couple ν_2 , ν_{13} , le déplacement des fréquences ainsi caractérisé, est absolument régulier. Il est cependant impossible d'intervertir, aussi bien dans le cas de Ga_2Cl_6 que dans celui de Ga_2Br_6 , l'attribution des bandes ν_2 et ν_{13} . Etant respectivement de type Ag et B_{2u} , ces deux bandes sont en effet bien définies par des considérations d'activité et de polarisation.

Comparaison avec les dihalogénures :

L'étude par spectroscopie de vibration des dihalogénures de gallium a fait l'objet d'un précédent mémoire (II).

Alors que les fréquences du spectre de Ga_2Cl_4 sont très différentes de celles de Ga_2Cl_6 , il apparaît une certaine similitude entre les bandes de Ga_2Br_4 et les raies principales de Ga_2Br_6 (couples 280 - 290 ; 211 - 203 ; 120 - 117 cm^{-1}), similitude qui s'accroît lorsqu'on compare Ga_2I_4 à Ga_2I_6 (couples 232 - 233 ; 146 - 148 ; 84 - 91 cm^{-1}).

Cette évolution semble être due au fait que la structure cristalline de Ga_2Cl_6 est différente de celle des deux autres trihalogénures. En effet, Ga_2Cl_6 est triclinique, tandis que Ga_2Br_6 et probablement Ga_2I_6 sont orthorhombiques (D_{2h}), comme les dihalogénures.

D'autre part, dans Ga_2Br_6 et Ga_2I_6 , le gallium est au centre d'un tétraèdre pratiquement régulier dont les sommets sont occupés par deux halogénures terminaux et deux halogénures du pont, structure qui se rapproche par conséquent des dihalogénures. Ce n'est par contre, pas le cas de Ga_2Cl_6 , dont la molécule conserve dans l'état solide des liaisons Ga - Cl (pont) nettement plus longues que les liaisons Ga - Cl terminales.

PARTIE EXPERIMENTALE -

La préparation des trihalogénures de gallium a été décrite en détail dans un précédent mémoire (I). Les conditions d'obtention des spectres sur les spectromètres Raman PH-1 de la Coderg, à laser He-Ne, et IR 225 de Perkin Elmer, sont identiques à celles dans lesquelles ont été enregistrés les spectres des trihalogénures d'antimoine et des dihalogénures de gallium (cf. mémoire I et II).

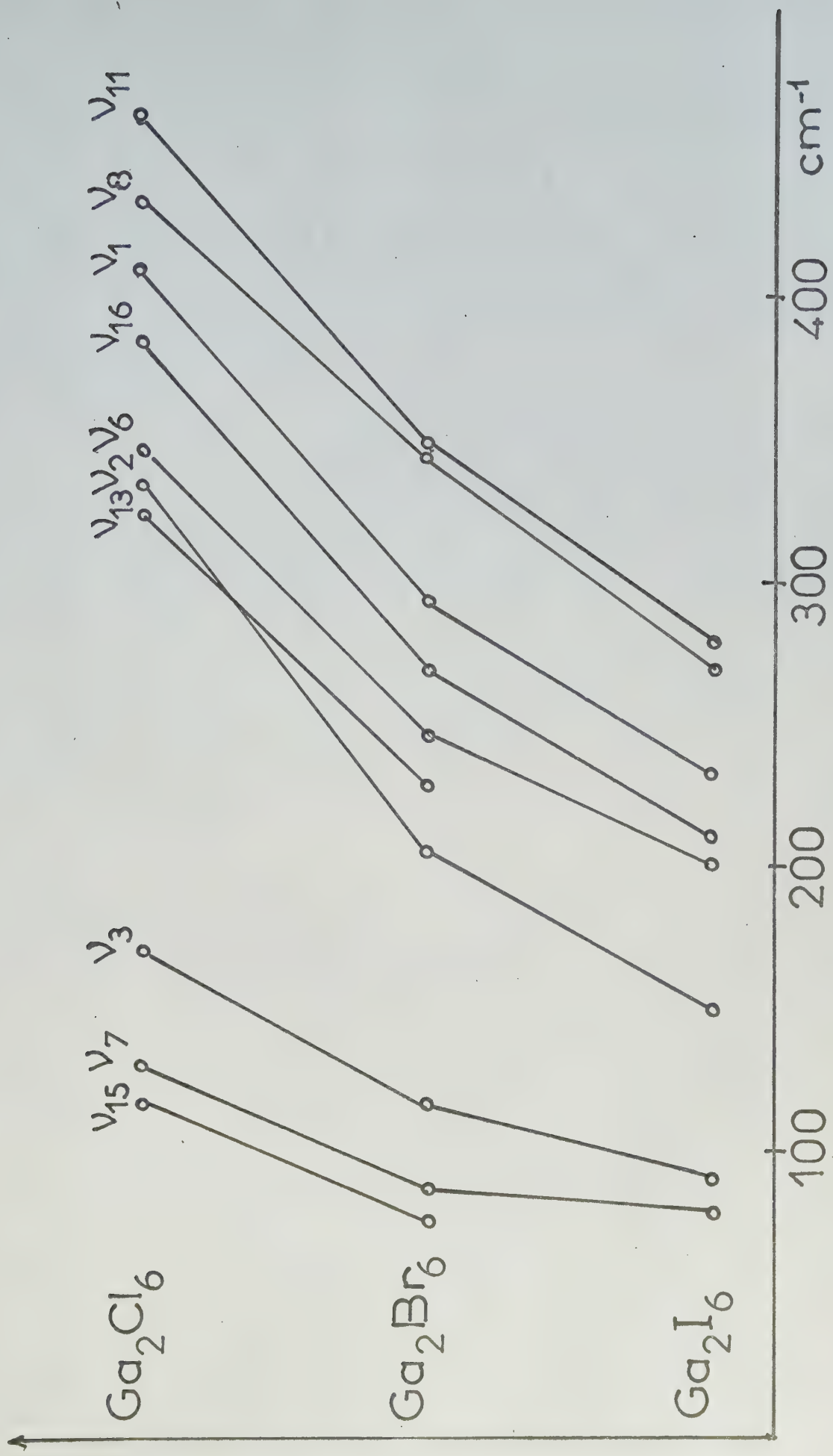


Fig. 5

- 1) E. CHEMOUNI : Bull. Soc. Chim. de France 1970, 2 , 489
- 2) W. FISHER et O. JUBERMANN : Z. Anorg. Chem. 1936 , 227. 227
- 3) P.A. AKISHIN, VA. NAUMOV et VM. TAKEVSKII : Nauch . Dokl Vysshel
Skoly Khim i Khim Tek 1959, 229
- 4) H. BRODE : Ann. Phys. 1940, 5. 37. 344
- 5) P.A. CASABELLA, P.J. BRAY et R.J. BARNES :J. Chem. Phys. 1959,30 . 1393
- 6) S.L. SEGEL et R.J. BARNES.: J. Chem. Phys. 1956, 25. 578
- 7) S.C. WALLWORK, et I.J. WORRAL : J. Chem. Soc. 1965, 1816
- 8) E. CHEMOUNI (à paraître)
- 9) Y. MORINO, T. UKAJI et T. ITO : Bull of Chem. Soc of Japan 1966, 31 . 71
- 10) H. GERDING , H.G. HARING et P.A. RENES : Rec. Trav. Chim. P.B. 1953, 79 .72
- 11) A. BALLS, A.J. DOWNS, NN. GREENWOODP , B.P. STRAUGHAN : Trans of Faraday Soc
1966, 62 . 519
- 12) I.R. BEATTIE, T. GILSON et P. COCKING : J. Chem. Soc. 1967, A. 702
- 13) I.R. BEATTIE, T. GILSON et G.A. OZIN : J. Chem. Soc. 1968, A. 4. 813
- 14) R.P. BELL et H.C. LONGUET. HIGGINS : Proc. Roy. Soc. 1945, 357
- 15) I.R. BEATTIE et T. GILSON : Proc. Roy. Soc. 1968, A. 307. 407

L'ION HEPTACHLORODIGALLATE

INTRODUCTION

Dans une étude des équilibres liquide-solide du système $\text{GaCl}_3\text{-GaCl}_2$ Y. DUMAS a mis en évidence en 1967⁽¹⁾ le composé à fusion non congruente Ga_3Cl_7 . Ce diagramme a été détaillé ultérieurement⁽²⁾; il infirme celui qu'avaient présenté PALKIN et OSTRIKOVA⁽³⁾. Le fait que ce composé intervienne dans un système dont les constituants initiaux sont réellement Ga_2Cl_6 et $\text{Ga}^+ \text{GaCl}_4^-$ a conduit DUMAS à penser qu'il s'agissait en fait de l'heptachlorodigallate (III) de gallium (I): $\text{Ga}^+(\text{Ga}_2\text{Cl}_7)^-$. En fait FERODOV et NEDEV⁽⁴⁾ puis ARBEKOW et PETROV⁽⁵⁾ avaient dès 1950 mis en évidence des composés fort comparables dans les binaires entre GaCl_3 et plusieurs chlorures alcalins et pseudo alcalins (K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Tl^+ mais non Li^+ et Na^+).

La probabilité d'existence de l'ion Ga_2Cl_7^- dans le binaire de DUMAS est d'autant plus grande que le rayon ionique de Ga^+ est de l'ordre de 1,33 Å⁽⁶⁾, très voisin de celui de K^+ .

BROWN et WALLACE⁽⁷⁾ dès 1953, ont indiqué un accroissement de stabilité lors du passage du complexe $\text{ArH}_2^+ \text{AlBr}_4^-$ à $\text{ArH}_2^+ \text{Al}_2\text{Br}_7^-$.

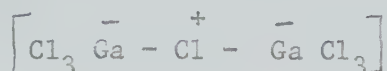
Plus récemment, TREMILLON⁽⁸⁾ a signalé, dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu à 175°C, provenant de la réaction : $2\text{AlCl}_4^- \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Cl}_7^- + \text{Cl}^-$, l'existence de l'ion Al_2Cl_7^- . Enfin MIKHEEVA et coll.⁽⁹⁾ ont isolé dans l'état solide, les sels alcalins des ions Al_2Cl_7^- et Al_2Br_7^- .

On se trouverait ainsi devant une série d'heptalogénodimétallates (III) tout à fait inédite si l'individualité de ce type d'ion se confirmait.

DUMAS a noté dans son premier mémoire le fait particulièrement intéressant que Ga_2Cl_7^- est isoélectronique de la série bien connue des composés oxygénés à pont oxygène : $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, Cl_2O_7 , ce qui lui a permis d'écrire cet ion sous les formes résonantes :



ou encore



Le présent travail de spectroscopie de vibration portant principalement sur Ga_3Cl_7 dans l'état solide, et complémentaiement sur Ga_3Cl_7 liquide et $\text{K Ga}_2\text{Cl}_7$ solide, a donc pour but l'établissement de l'individualité et de la structure des heptachlorodimétallates.

Il consistera tout d'abord en une comparaison des spectres obtenus pour Ga_2Cl_7^- avec ceux du trichlorure et des chlorogallates connus, et ensuite en une étude détaillée de la possibilité d'assigner aux différentes vibrations d'un isostère de $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, les fréquences observées.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans le tableau I et les figures 1 et 2 sont reproduits les résultats des mesures.

.../...

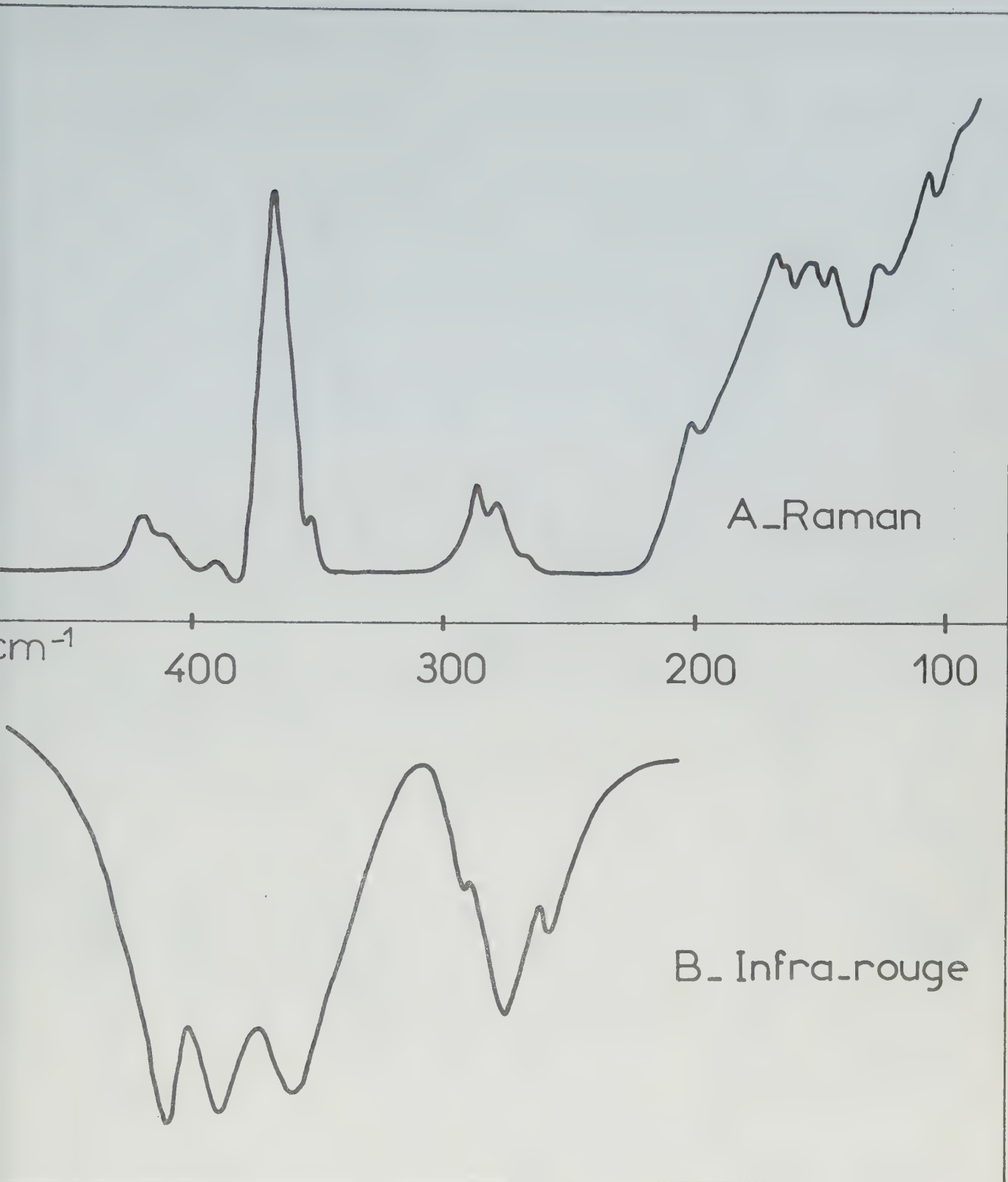
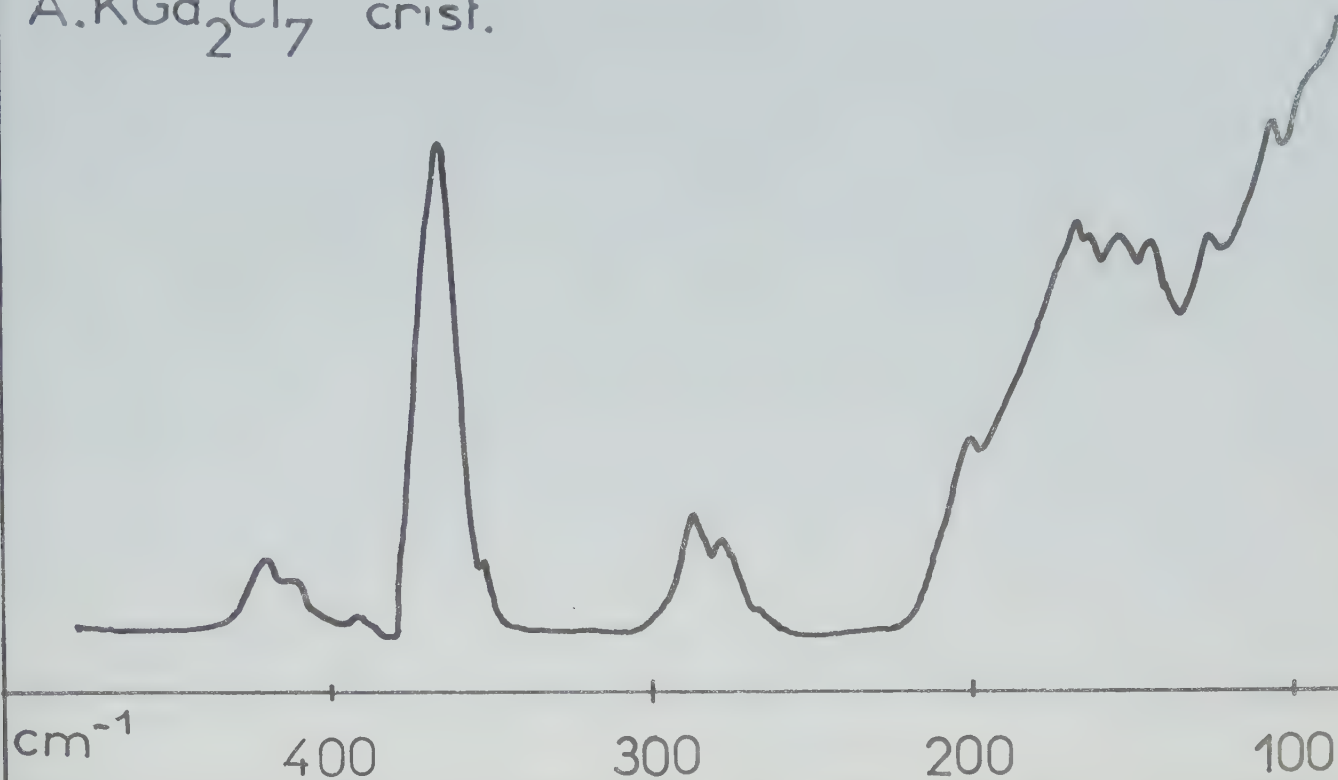


Fig. 1

A. KGa_2Cl_7 crist.



B. Ga_3Cl_7 liq.

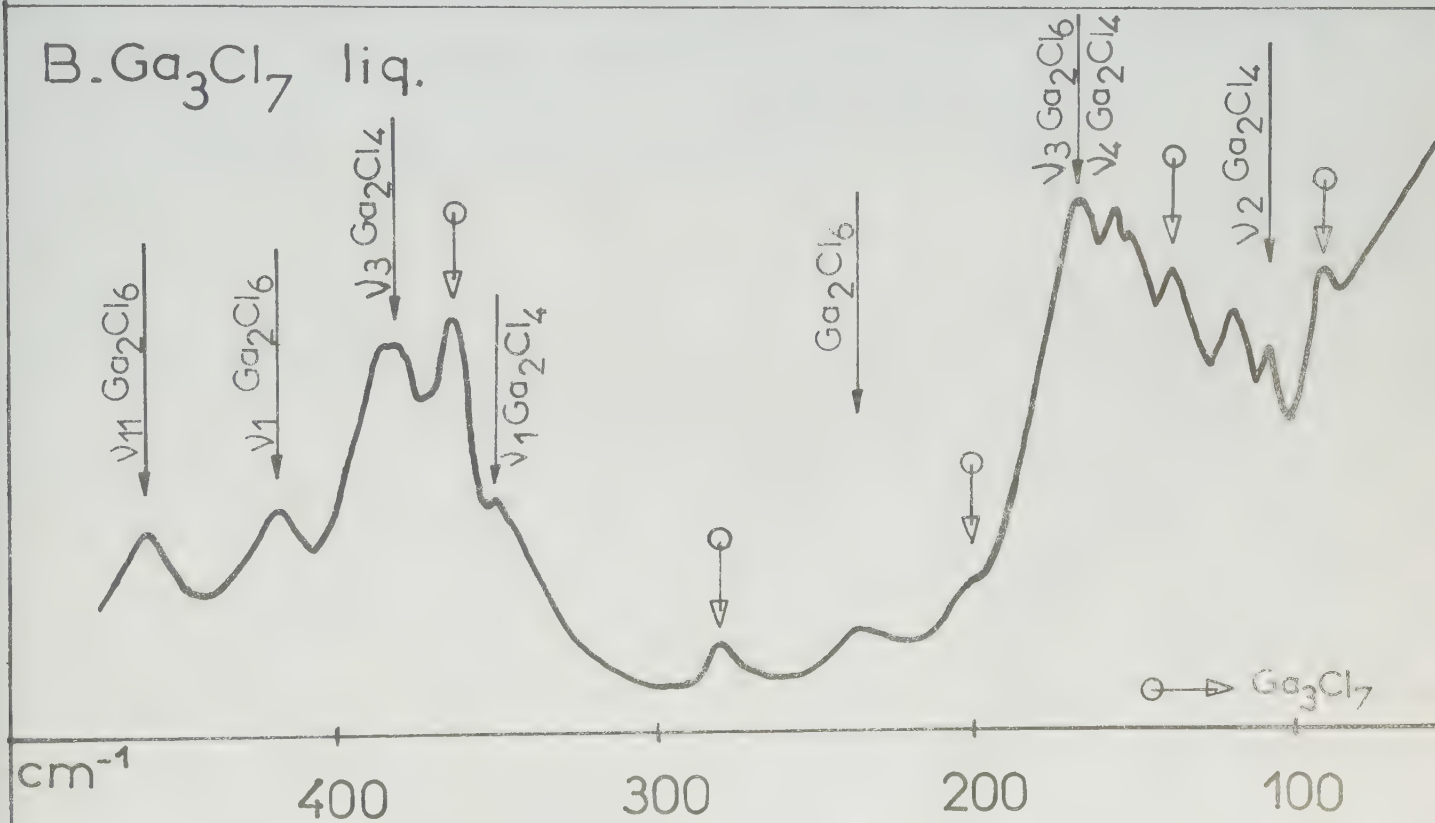


Fig. 2

Ga_3Cl_7 cristallisé		KGa_2Cl_7 cristallisé	GaCl_3 Fondu	mémoires I et III
I.R.	Raman	Raman	Raman	bandes étran- gères à Ga_3Cl_7
			460	$(\nu_{11} \text{Ga}_2\text{Cl}_6)$
412	420	420		
	410	410	410	$(\nu_1 \text{Ga}_2\text{Cl}_6)$
			390)	
390	390	390	382)	$(\nu_3 \text{GaCl}_4^-)$
	367	367	369	
355	352	352	350	$(\nu_1 \text{GaCl}_4^-)$
278	288	288		
	279		280	
		279		
266	266	266		
			240	$(\nu_{12} + \nu_7$ $\text{Ga}_2\text{Cl}_6)$
	202	202	202	
	168	168	169	$(\nu_3 \text{Ga}_2\text{Cl}_6)$
	165	165		$(\nu_4 \text{GaCl}_4^-)$
	154	154	156	
			150	
	146	146	145	
	129	129	125	
	106	103	103	$(\nu_2 \text{GaCl}_4^-)$
	97	97	97	

TABLEAU - I -

Les spectres enregistrés à température ambiante sont ceux de Ga_3Cl_7 (IR et Raman) et de $\text{K Ga}_2\text{Cl}_7$ (Raman). Le spectre Raman de Ga_3Cl_7 liquide a été obtenu à 100°C .

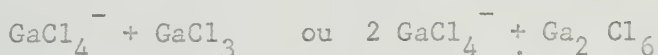
On note immédiatement l'identité totale des spectres de Ga_3Cl_7 et $\text{K Ga}_2\text{Cl}_7$ qui indique simultanément l'identité des espèces présentes, et l'identité du groupe cristallographique des deux composés. Ceci élimine en particulier toute possibilité pour Ga_3Cl_7 d'être autre chose qu'un sel de Gallium (I).

Il est très intéressant de remarquer que malgré sa non congruence, le composé Ga_3Cl_7 se retrouve dans l'état liquide en proportion relativement importante : ses bandes caractéristiques apparaissent en effet avec une intensité appréciable. D'autre part la dissociation s'effectue bien par rupture d'un pont chlore donnant ainsi les espèces GaCl_4^- et Ga_2Cl_6 dont on retrouve les fréquences caractéristiques dans le spectre de la solution. En effet :



STRUCTURES IMPOSSIBLES

Il vient d'être montré que le groupement à étudier a la formule globale Ga_2Cl_7^- . On peut cependant lui assigner différentes formules développées, qui a priori peuvent être :



La première hypothèse nécessiterait une rupture totale de Ga_2Cl_6 , bimolécule de forme connue D_{2h} (~~fig. 3~~) dont on connaît la solidité, en deux molécules GaCl_3 planes de symétrie D_{3h} (du type BF_3) alors que la seconde correspondrait dans l'état cristallisé à une structure où il y aurait au minimum 1 Ga_2Cl_6 , 2 GaCl_4^- et 2 Ga^+ par maille ce qui semble très improbable.

De toute façon l'étude de ces deux possibilités est facile puisque l'on connaît très bien les spectres de vibration de GaCl_4^- et Ga_2Cl_6 . Deux mémoires à paraître dans cet ensemble d'articles ont été consacrés à l'étude par spectroscopie de vibration des séries Ga_2X_6 et GaX_4^- ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) principalement dans l'état solide. Une simple confrontation des spectres montre que de nombreuses bandes caractéristiques de ces molécules n'existent pas dans le spectre de Ga_2Cl_7^- . C'est, en ce qui concerne Ga_2Cl_6 , le cas des

bandes situées au-dessus de 420 cm^{-1} ; en particulier $\nu_8(437)$ et $\nu_{11}(461)$.
 en Raman, $\nu_{13}(315)$ en I.R. sont absentes ; ceci pour ne parler que des fréquences.
 Pour GaCl_4^- le problème est plus délicat mais il est impossible de confondre
 les deux très belles bandes Raman assez voisines à 349 cm^{-1} pour GaCl_4^-
 et à 367 pour Ga_2Cl_7^- .

On est donc conduit à prendre seulement en considération l'ion
 unique Ga_2Cl_7^- proposé par DUMAS.

LE MODELE DISULFATE DE Ga_2Cl_7^-

1) Symétrie et coordonnées internes -

WALRAFEN⁽¹⁰⁾ a indiqué les différentes formes que pouvait prendre
 l'ion disulfate Ga_2Cl_7^- , avec ses 56 électrons périphériques, lui est isoélec-
 tronique ; il est donc admissible de faire l'hypothèse qu'il a la même
 symétrie. La figure 3 donne les structures les plus vraisemblables.

Le modèle de gauche (C_s) devrait être le plus stable (énergie
 de répulsion minimale) ; celui de droite (C_{2v}) est le plus symétrique.
 Etant donné qu'il est facile lorsqu'on connaît la représentation d'un groupe
 de passer aux différents sous groupes, on prend comme base la symétrie
 maximale C_{2v} . Dans ce groupe ponctuel la représentation des modes normaux
 de vibration est :

$$\Gamma_{\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-} = 7 A_1 + 4 A_2 + 4 B_1 + 6 B_2$$

les modes A_2 étant inactifs en I.R., il y a 21 modes actifs en Raman et 17 en
 infrarouge. Si la symétrie diminue, les modes A_2 deviennent actifs.

Dans la figure 4 sont aussi indiquées les coordonnées internes qui permettent
 de décrire la molécule, ce qui permet dans le tableau II, de classer les
 représentations irréductibles du groupe C_{2v} en fonction des variations de
 ses coordonnées internes.



Fig. 4

Représent.	Coord. Inter.	R.I.	Attributions
Γ_{XY}	R	$A_1+A_2+B_1+B_2$	} Vibration de valence terminale
$\Gamma_{XY'}$	r	A_1+B_2	
Γ_{XZ}	d	A_1+B_2	élongation du pont
Γ_{XZX}	δ	A_1	déformation du pont
$\Gamma_{Y'XZ}$	α	A_1+B_2	} déformation des groupes terminaux $GaCl_3$
$\Gamma_{Y'XY}$	γ	$A_1+A_2+B_1+B_2$	
Γ_{YXY}	β	A_1+B_2	
Γ_{YYZ}	ρ	$A_1+A_2+B_1+B_2$	balancement
$\Gamma_{Y'XY'}$	τ	A_2	torsion //
Γ_{YZY}	ξ	B_1	torsion $\perp$

TABLÉAU - II -

On a inclu dans le découpage du tableau II les deux conditions redondantes relatives à la somme des angles des deux groupes terminaux, qui appartiennent aux représentations irréductibles A_1 et B_2 .

2) Méthode d'attribution des fréquences -

L'attribution des fréquences sera simplifiée si l'on considère que $Ga_2Cl_7^-$ est formé de deux tétraèdres $-GaCl_4$ accolés par le sommet. Il est en effet possible dans ces conditions, d'établir le tableau de corrélations $Td \longrightarrow C_{2v}$ (tableau III).

	T_d	C_{2v}
vibration de valence	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_3 (F_2) \\ \nu_1 (A_1) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A_1(\nu_1) + B_1(\nu_{12}) + B_2(\nu_{16}) \text{ en phase} \\ B_2(\nu_{17}) + A_2(\nu_8) + A_1(\nu_2) \text{ hors de phase} \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} A_1(\nu_3) \text{ en phase} \\ B_2(\nu_{18}) \text{ en oppos. de phase} \end{array} \right. \quad \left(\text{pont } \text{Ga}-\text{Cl}-\text{Ga} \right)$
vibration de déformation	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_2 (E) \\ \nu_4 (F_2) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A_1(\nu_4) + A_2(\nu_9) \text{ en phase} \\ B_2(\nu_{19}) + B_1(\nu_{13}) \text{ hors de phase} \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} A_1(\nu_5) + B_1(\nu_{14}) + B_2(\nu_{20}) \text{ en phase} \\ B_2(\nu_{21}) + A_2(\nu_{10}) + A_1(\nu_6) \text{ hors de phase} \end{array} \right.$

TABLEAU III

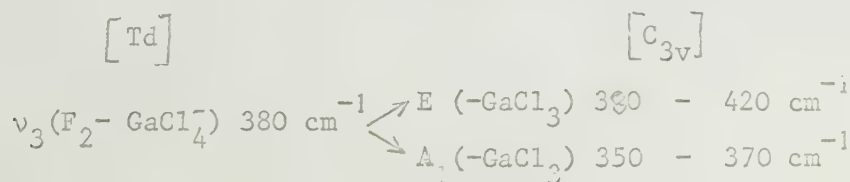
Il s'y ajoute : δ (Ga - Cl - Ga) déformation du pont $A_1 (\nu_7)$
 τ torsion selon l'axe Ga... Ga : $A_2 (\nu_{11})$
 τ' torsion perpendiculaire à cet axe $B_1 (\nu_{15})$

Les termes "en phase" et "hors phase" correspondent au fait que pour un mode normal de vibration, les deux mouvements représentant cette vibration dans chaque tétraèdre $-\text{GaCl}_4$ peuvent être en phase ou en opposition, de phase.

Le tableau IV rend compte de nos attributions.

Des nombreuses publications concernant la spectroscopie de composés d'addition de GaCl_3 et de molécules organiques à atome nucléophile (N, O, S) (11, 12, 13), il ressort que les spectres de vibration de $L - \text{GaCl}_3$ (L, ligande) sont facilement interprétés en fonction de la perte de symétrie lors du passage du groupe T_d (GaCl_4^-) au groupe C_{3v} .

Dans tous les cas, les valeurs des vibrations de valence symétrique et antisymétrique du radical $-\text{GaCl}_3$ sont comprise dans un domaine de fréquence très restreint.



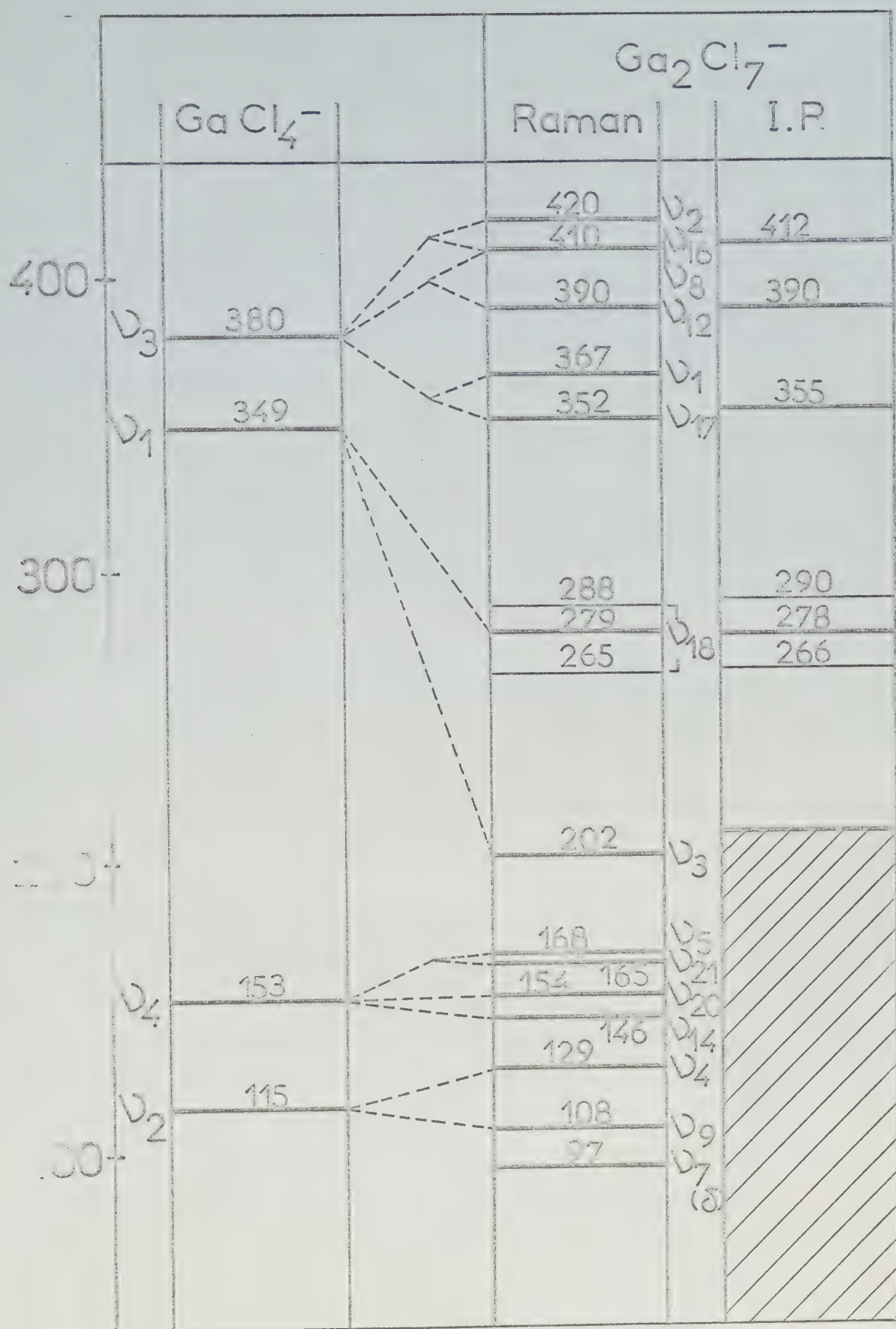


Tableau IV

Dans le cas de l'ion Ga_2Cl_7^- , la symétrie C_{2v} implique une levée de dégénérescence totale de cette vibration ν_3 ; la fréquence de la vibration A_1 qui en découle, doit être proche de celle attribuée à la vibration de valence symétrique de GaCl_4^- (349 cm^{-1}) ; ceci a conduit à placer ν_1 à 367 cm^{-1} et ν_{17} à 352 cm^{-1} . En ce qui concerne les deux composantes en phase $\nu_{12}(B_1)$ et $\nu_{16}(B_2)$, et en opposition de phases ν_8 et ν_2 , seule une corrélation des groupes T_d (GaCl_4^-), C_{2v} (Ga_2Cl_7^-) et D_{2h} (Ga_2Cl_6) permet de préciser leur attribution. Une telle corrélation, appliquée à la levée de dégénérescence de la vibration $\nu_3(F_2)$ du GaCl_4^- , est présentée dans le tableau V.

On peut, de la même façon, considérer que les vibrations de déformation de l'ion Ga_2Cl_7^- proviennent des vibrations $\nu_2(E)$ et $\nu_4(F_2)$ de GaCl_4^- , conformément à la levée de dégénérescence présentée dans le tableau IV. La vibration $\nu_4(\text{GaCl}_4^-)$ fournit trois bandes à 168, 154 et 146 cm^{-1} , et la vibration ν_2 , deux bandes à 129 et 108 cm^{-1} . Dans ce cas, cependant, le couplage entre les deux tétraèdres constituant l'ion Ga_2Cl_7^- , est beaucoup plus faible.

Il n'est plus possible de résoudre les deux composantes en phase et en opposition de phase de chaque vibration. Seul apparaît le doublet 168 - 165 cm^{-1} .

Enfin la raie à 97 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation du pont, ou à une vibration de réseau.

3) Interprétation cristalline du pont -

Dans les composés organiques mentionnés plus haut (11, 12, 13), la vibration de valence Ga-L dérive de $\nu_1(A_1)$ de GaCl_4^- . Cependant le glissement de fréquence qui se produit lors du remplacement du chlore par un ligande dépend exclusivement de ce dernier, et plus précisément de sa masse, et de l'énergie de la liaison Ga-L.

Dans Ga_2Cl_7^- , L représente un radical $-\text{GaCl}_4$ lié par un pont chlore au premier radical $-\text{GaCl}_3$; donc les mouvements engendrés par ν_1 de GaCl_4^- soit A_1 (en phase) et B_2 (en opposition de phase) ne seront en fait que les vibrations symétriques ν_3 et antisymétrique ν_{18} du pont.

Il y a alors deux possibilités d'attribution de ce pont :

1) placer ν_3 et ν_{18} dans le massif 266 - 279 - 290 cm^{-1} et considérer la bande à 202 cm^{-1} comme une combinaison avec des vibrations du réseau.

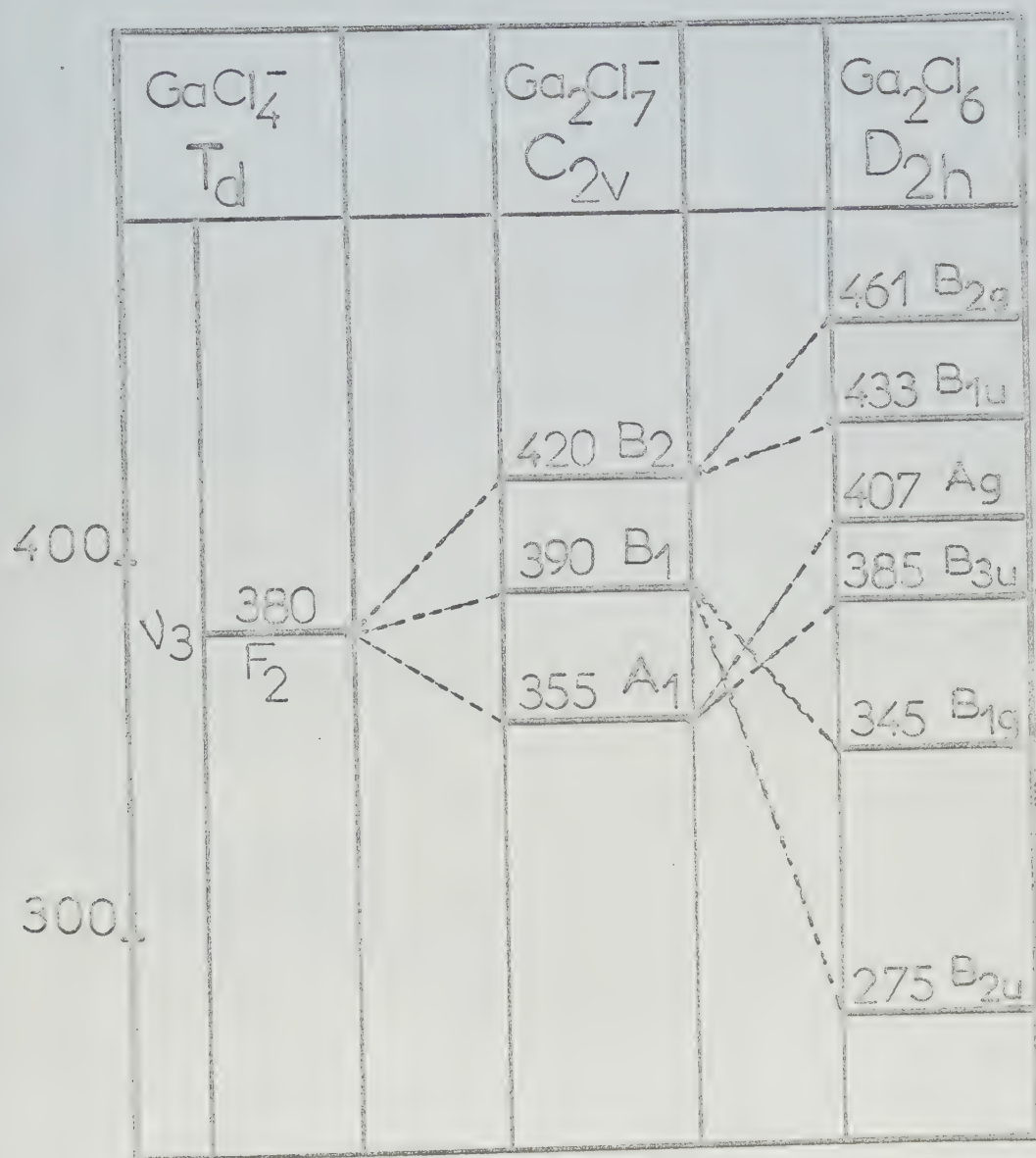


Tableau V

2) Placer ν_3 à 202 cm^{-1} et ν_{18} à 279 cm^{-1} . Les épaulements de part et d'autre de la raie fondamentale (279 cm^{-1}) sont aisément expliqués si l'on admet que, les groupes terminaux étant relativement lourds, le chlore se déplace lors de ces mouvements, ce qui entraîne un couplage valence - angle (c'est à dire des termes d'interaction $F_{d\delta} \quad G_{d\delta}$ dans la matrice FG) ; cela se traduit par l'apparition de deux composantes pour ν_{18} , à 290 et 266 cm^{-1} . Cette dernière attribution semble plus logique.

+ ν_7 λ et combinaisons : $2 \nu_5(A_1)$ à 292 cm^{-1} et $\nu_{14}(B_1)$ à 262 cm^{-1} .

Il est important de remarquer que dans le liquide, ce massif n'est pas résolu, et la seule bande observée se situe à 280 cm^{-1} .

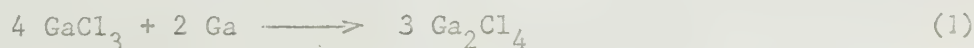
Une telle approche est impossible dans le cas de ν_3 , car la bande à 202 cm^{-1} est noyée dans le pied de la raie excitatrice.

Ce modèle conduit à un ensemble cohérent d'attributions, dont l'hypothèse d'une symétrie C_{2v} ne constitue pas une condition indispensable. Tout sous-groupe du groupe C_{2v} peut en effet être une base de représentation pour ce modèle ; mais des considérations d'activité relative permettent de conclure que cet ion doit posséder une symétrie proche de celle du groupe C_{2v} .

Par ailleurs, le fait que toutes les bandes apparaissent dans les spectres soient attribuées à des vibrations internes de la molécule, implique, malgré le manque de données cristallographiques, l'absence de couplage intermoléculaire dans le champ cristallin. Cette conclusion doit être rapprochée de celle tirée de l'étude analogue effectuée sur l'ion GaCl_4^- .

PARTIE EXPERIMENTALE -

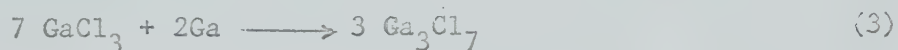
L'heptachlorodigallate (III) de gallium (I), Ga_3Cl_7 , est préparé en introduisant dans un tube les quantités stoechiométriques de gallium métallique et de GaCl_3 . Le tube est scellé sous vide puis placé dans un bain à 180° . A cette température, se produit la réaction :



Tout le gallium métallique est ainsi consommé. En abaissant lentement la température jusqu'à l'ambiante, la réaction se poursuit entre le dichlorure formé et le trichlorure en excès.



La réaction totale s'écrit donc :



Les conditions expérimentales d'enregistrement des spectres sur le spectromètre Raman PH₁ de la Coderg à laser He - Ne, et le spectromètre IR 225 de Perkin Elmer, ont été décrites dans le premier article de cette série.

- 1 Y. DUMAS, Bull. Soc. Chim. France. 1969, 8. 2634
- 2 Y. DUMAS, Bull. Soc. Chim. France (en cours d'impression)
- 3 A.P. PALKIN et N.V. OSTRIKOVA, Zh. Neorg. Khim. 1964, 9. 2043
- 4 P.I. FEDOROV et S.K. NEDEV, Zh. Neorg. Khim. 1965, 10. 2717
- 5 V.N. ARBEKOV et E.S. PETROV, Izv. Sib. Otk. Akad. Nauk. SSSR 1967, 3. 50
- 6 C. GARTON et H.M. POWELL, J. of Inorg. Nucl. Chem. 1957, 84, 4
- 7 H.C. BROWN et W.J. WALLACE, J. of Am. Chem. Soc; 1953, 75. 6268
- 8 TREMILLON, J. Electro. Chim. Interf. Elect. 1968, 17. 375
- 9 V.I. MIKHEEVA, S.M. ARKHIPOV et T.V. REVZINA, Zh. Neorg. Khim
1968, 13. 1697
- 10 G.E. WALRAFEN, D.E. IRISH et T.F. YOUNG, J. of Chem. Phys. 1962, 37. 662
- 11 J. LEWIS, J.R. MILLER, R.L. RICHARDS et A. THOMPSON, J. Chem. Soc. 1965;
5850
- 12 NN GREENWOOD, TS SRIVASTAVA et BP STRAUGHAN, J. Chem. Soc. 1966, A. 699
- 13 E. KINSELLA, J. CHADWICK, J. COWARD, J. Chem. Soc. 1968, A.969.

Si la série des composés d'addition entre des bases de LEWIS et les halogénures de gallium est impressionnante, en particulier dans le cas où le ligande est une amine, un ether, un sulfure ou une phosphine, comme en témoigne le très grand nombre de mémoires publiés principalement par GREENWOOD et ses collaborateurs (1), ou encore la revue qu'en a faite OLAH (2), il n'en reste pas moins que l'on ne connaît rien de la structure des composés d'addition $Sb X_3$, $Ga X_3$ ($X = Cl, Br, I$) qui ont été caractérisés dans un précédent mémoire (3).

Il faut d'ailleurs noter que ces composés appartiennent à la série beaucoup plus vaste que l'on peut écrire :



où M^V est un élément VB (en particulier P, As, Sb) au degré d'oxydation 3 et M^{III} un élément III B (en particulier Al, Ga, In).

En effet, KOLDITZ et SCHMIDT (4) ont suggéré l'existence de $AsCl_3$, $GaCl_3$; GREENWOOD, PERKINS et WADE (5) ont identifié PCl_3 , $GaCl_3$; COUTURIER ($GaCl_3$, $BiCl_3$, alors que plus récemment SUVOROV, MALKOVA et AVRORINA (7) ont indiqué la présence en phase vapeur des composés PBr_3 , $AlBr_3$ et $SbBr_3$, $AlBr_3$, dont l'existence dans l'état solide avait déjà été mentionnée par KENDALL, GRITTENDEN et MILLER (8).

L'idée la plus simple que l'on puisse avoir sur la structure de ces composés est que l'antimoine est donneur et le gallium accepteur, et que le composé doit s'écrire :



Cependant, ceci est peu compatible avec le fait que le milieu liquide est conducteur et que l'on peut envisager l'ionisation

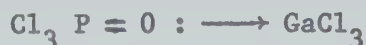


Ce qui conduirait à écrire ce composé sous la forme ionique $SbX_2^+ GaX_4^-$ ou sous la forme covalente de coordination : $X_2 Sb - X : \longrightarrow GaX_3$.

Ceci doit être rapproché de l'étude faite par GREENWOOD (9) à propos de $POCl_3$, $GaCl_3$, composé qui s'ioniserait suivant :



ce qui est en faveur de la formation dans l'état solide de POCl_2^+ , GaCl_4^- , ou de $\text{Cl}_2 (\text{PO}) \text{Cl} : \longrightarrow \text{GaCl}_3$, alors que suivant le même auteur (1) un grand nombre d'indications conduisent à la conclusion que l'atome donneur est l'oxygène et que le composé doit être écrit :



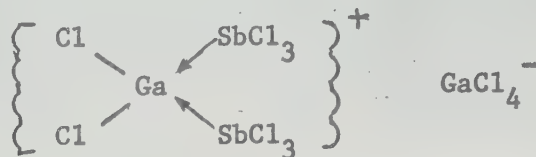
en accord avec GERDING, KONINGSTEIN et VAN DER WORM (10) dont la discussion semble concluante.

En fait le problème de SbX_3 , GaX_3 se pose de la même manière, et l'on peut envisager les structures :



et c'est finalement la basicité de LEWIS de l'antimoine qui est en question.

On ne peut pas non plus à priori écarter d'autres suggestions dues à GREENWOOD (11) parmi lesquelles :



ou la simple juxtaposition : Ga_2X_6 , 2SbX_3

ou encore la forme ionique SbX_4^- , GaX_2^+

Le but du présent travail est donc la recherche de la structure de ces composés par étude de leurs spectres IR et Raman, en phase liquide et solide.

On s'appuiera pour cela sur les spectres de SbX_3 , $\text{Ga}^+ (\text{GaX}_4)^-$, Ga_2X_6 , et sur l'étude de Ga_2Cl_7^- faite précédemment (13).

Disposant de plus d'informations sur les composés chlorés grâce à l'étude de GaCl_7^- et aux spectres IR les plus complets (limite spectrale du spectromètre IR-225 PE = 200 cm^{-1}), on étudiera en premier lieu le chlorure double.

LE CHLORURE DOUBLE DE GALLIUM ET D'ANTIMOINE

1°/ RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les figures 1a et 1b représentent les spectres Raman et IR du composé GaCl_3 , SbCl_3 , dans les états solide et liquide.

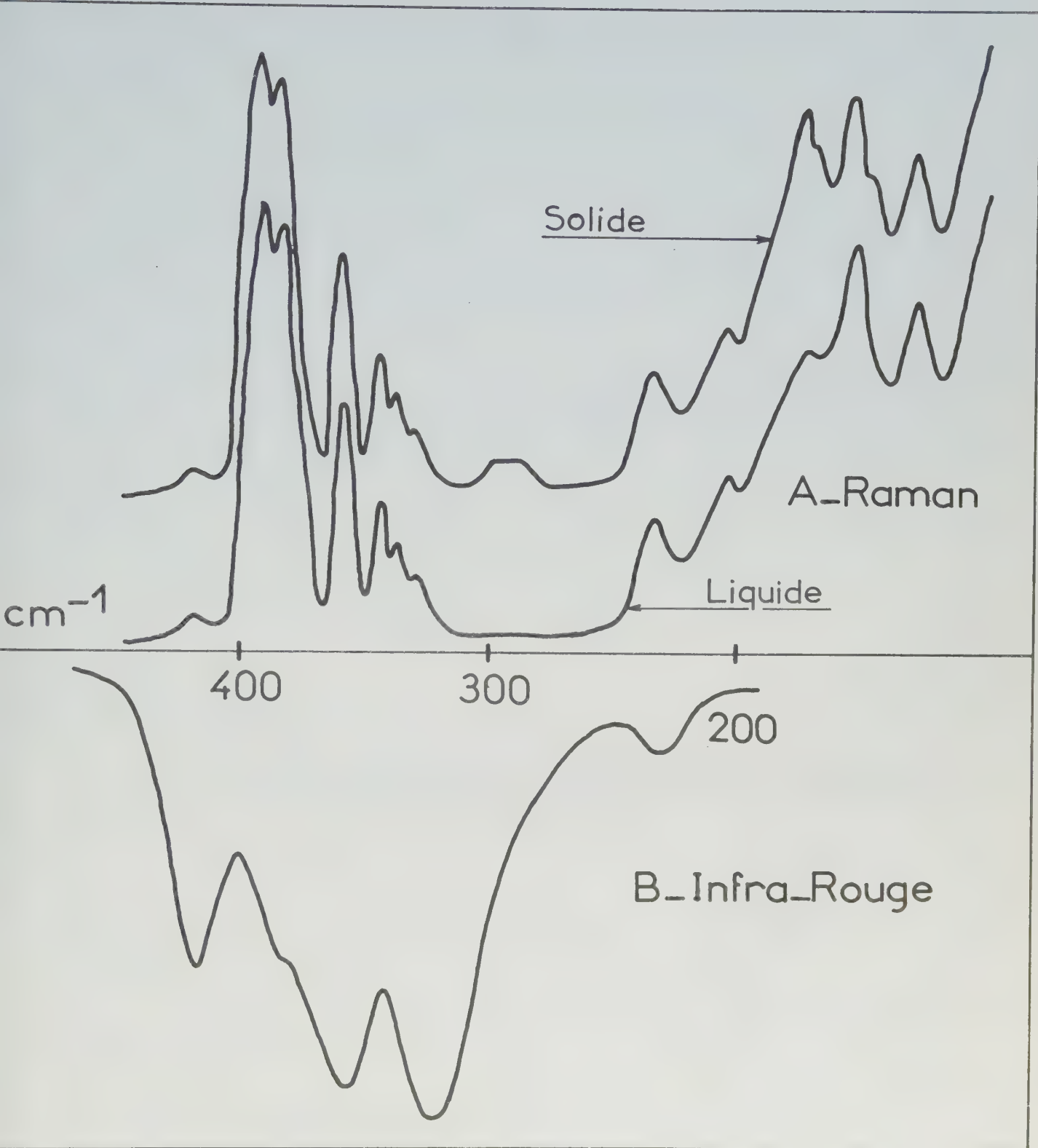


Fig.1

La figure 2 montre le spectre Raman ~~et de~~ de AlSbCl_6 à titre comparatif.

Dans le tableau I sont rassemblées les fréquences caractéristiques.

T A B L E A U I

GaSbCl_6		AlSbCl_6	
Cristallisé		Liquide	Cristallisé
IR	RAMAN	RAMAN	RAMAN
418	420	420	430
389	390	390	400
	382	382	384
358	359	359	346
	344	345	328
325	335-328	335	228-240
230	280-298	235	175
	235	206	169
	204	167	158
	169-165	152	152
	152-146	128	140
	128		128

On remarque immédiatement que les spectres Raman du liquide et du solide sont extrêmement proches, indiquant que le composé demeure non dissocié et identique à lui-même dans l'état liquide.

Par ailleurs, le domaine d'activité des vibrations de valence Ga-Cl, et Sb-Cl, est suffisamment séparé de celui des vibrations de déformation pour admettre en dehors de toute hypothèse que le premier s'étend au-dessus de 300 cm^{-1} et le second au-dessous de 200 cm^{-1} .

On y dénombre respectivement 8 et 5 bandes ; de plus, 3 bandes existent entre 300 et 200 cm^{-1} .

2°/ STRUCTURES IMPOSSIBLES

Les différents modes d'association possibles ont été déjà mentionnés. Ce sont : l'association moléculaire, l'association par paires d'ions, l'association de type éthane, l'association par pont halogène.

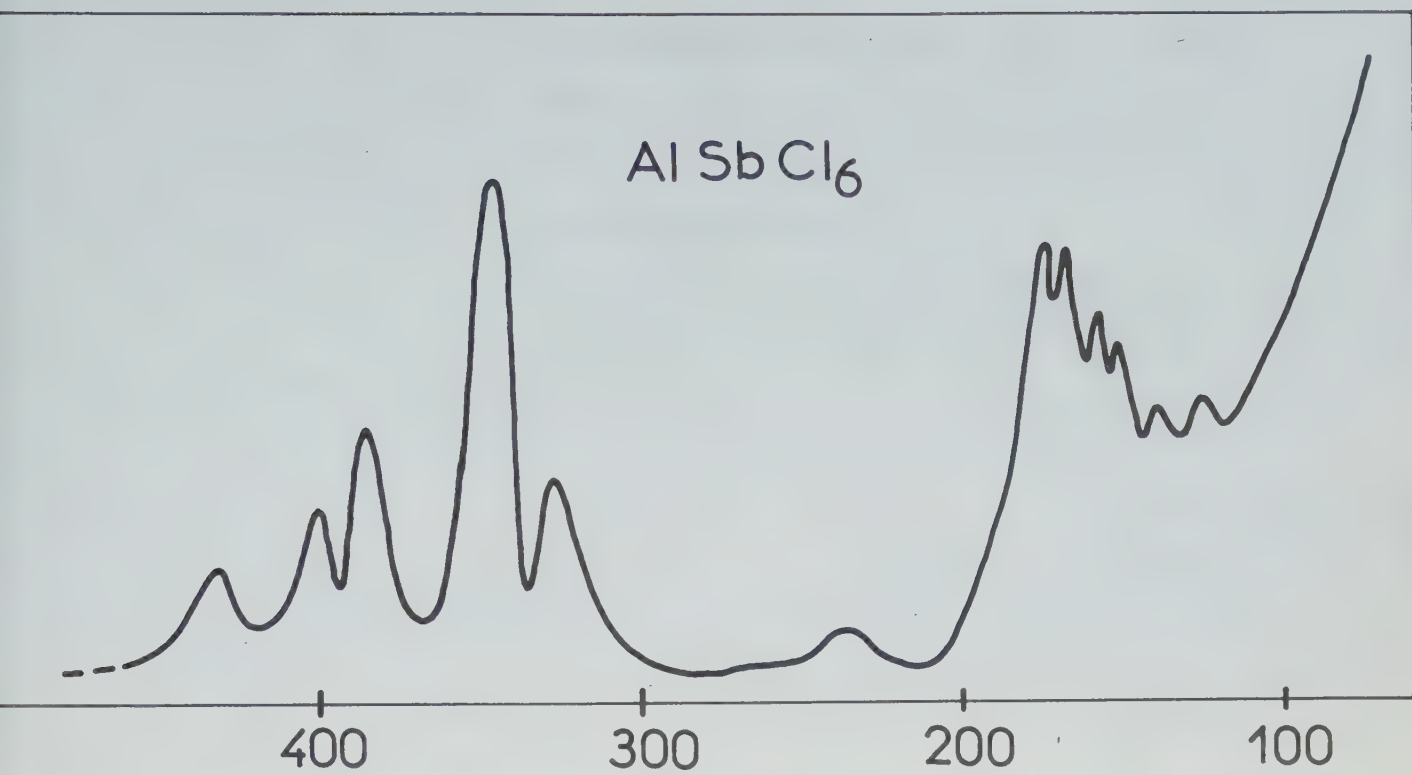


Fig. 2

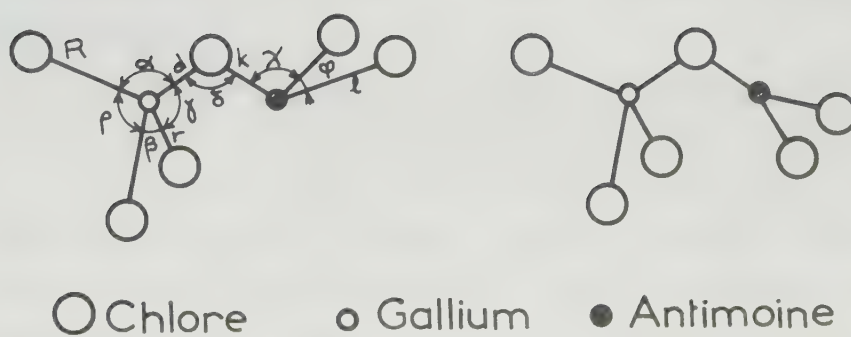


Fig. 3

. A) Association moléculaire : $\text{Ga}_2 \text{Cl}_6$, 2 SbCl_3

L'absence des bandes caractéristiques de $\text{Ga}_2 \text{Cl}_6$ dans le spectre du chlorure double permet de rejeter d'emblée ce premier modèle.

. B) Association ionique :

1/ Tetrachlorogallate de dichloroantimonyl $\text{SbCl}_2^+ \text{GaCl}_4^-$

L'ion GaCl_4^- est tétraédrique et la représentation de ses modes normaux de vibration est :

$$\Gamma_{\text{Td}} = A_1 + E + 2 F_2$$

Si l'ion SbCl_2^+ se forme, il doit, avec ses 18 électrons périphériques, avoir une structure angulaire. Sa représentation sur la base du groupe ponctuel C_{2v} est alors :

$$\Gamma_{\text{C}_{2v}} = 2 A_1 + B_2$$

On devrait ainsi observer 7 bandes en Raman et 5 en IR, ce qui est inférieur au nombre des bandes expérimentales.

Par ailleurs, les fréquences caractéristiques de l'ion GaCl_4^- ne sont pas retrouvées dans le spectre du chlorure double.

Il faudrait donc admettre à la rigueur que les vibrations de GaCl_4^- subissent une levée de dégénérescence ; or on constate en comparant les spectres de GaCl_4^- et de GaSbCl_6 que la séparation énergétique des composantes qui en résultent est trop importante pour n'être attribuable qu'à un effet perturbateur du champ cristallin. Ce modèle doit donc aussi être rejeté.

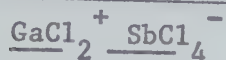
2/ Tetrachlorogallate de bis-trichlorure d'antimoine
dichlorogallate III $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{SbCl}_3)_2]^+ \text{GaCl}_4^-$

Les conclusions précédentes concernant l'anion GaCl_4^- sont encore valables ici. En outre l'étude du complexe cationique est très proche de celle effectuée dans la suite de ce mémoire, relative à la structure de type éthane. Il est important de signaler dès à présent deux faits essentiels :

- la vibration Ga-Sb ne peut être mise en évidence
- chaque vibration de valence du groupe terminal- SbCl_3 doit donner naissance à un mouvement en phase et à un mouvement hors de phase : or ces deux composantes ne sont jamais résolues dans les spectres alors qu'elles l'étaient dans le cas de Ga_2Cl_7^- (13).

On doit donc rejeter l'éventualité d'une telle structure dans l'état solide, mais il est possible que cette paire ionique se forme dans l'état liquide et soit responsable de la conductivité observée.

3/ Tetrachloroantimoniate de dichlorogallyle III



Cette structure est thermodynamiquement peu probable, GaCl_3 étant un accepteur nettement plus fort que SbCl_3 . En particulier TEXIER (14) a déterminé dans une étude voltamperométrique et conductimétrique en milieu SbCl_3 fondu, la constante d'équilibre de la réaction



Néanmoins, si l'on admettait cette hypothèse pour l'état solide, ceci conduirait à observer dans le domaine des vibrations de valence une bande pour GaCl_2^+ (linéaire sp) et 4 pour SbCl_4^- (C_{2v} , hybridé dsp³ comme TeCl_4), soit 5 bandes au total, ce qui est inférieur au nombre de bandes expérimentales.

L'association ionique $\text{GaCl}_2^+ \text{SbCl}_4^-$ doit être rejetée.

3°/ STRUCTURES POSSIBLES

Il reste alors comme structures possibles l'association de type "ethane" $\text{Cl}_3\text{Sb} : \longrightarrow \text{GaCl}_3$, et l'association par pont chlore, du type $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^- : \text{Cl}_2\text{Sb}-\text{Cl} : \longrightarrow \text{GaCl}_3$ entre lesquelles il est, comme on va le voir, difficile de décider.

. A/ Association de type éthane

Ce modèle se rapproche de ceux rencontrés par GREENWOOD et Coll (15), LEWIS et Coll (16) et CARTY (17), dans les composés d'addition $\text{L} \rightarrow \text{GaCl}_3$ où L est un composé organique à atome nucléophile (N, O, S, P...).

C'est aussi celui que SPIRIDONOV et MALKOVA (18) ont adopté pour le composé voisin AlBr_3 , SbBr_3 , reconnu en phase vapeur, à la suite de mesures de diffraction électronique.

La symétrie maximale de $\text{Cl}_3\text{Sb} : \longrightarrow \text{GaCl}_3$ est D_{3h} ou D_{3d} , mais la plus probable : C_{3v} . Les représentations des modes normaux de vibration sont les suivantes :

$$\Gamma_{D_{3d}} = 3 A_{1g} + 3 E_g + A_{1u} + 2 A_{2u} + 3 E_u$$

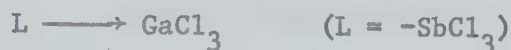
ou

$$\Gamma_{C_{3v}} = 5 A_1 + 1 A_2 + 6 E$$

Cependant, dans le champ cristallin, la symétrie pourra être abaissée (en C_s par exemple) et les vibrations E subiront alors une levée de dégénérescence.

α) Attribution des bandes observées

Pour l'étude des vibrations du groupe terminal-GaCl₃, on considère que le chlorure double de gallium et d'antimoine s'écrit :



Des travaux publiés par les différents auteurs cités plus haut, il ressort que les valeurs des deux vibrations de valence symétrique (A₁) et antisymétrique (E) du groupe terminal -GaCl₃, pouvant être considérées comme provenant de la levée partielle de dégénérescence de ν₃ (F₂) de GaCl₄⁻, sont peu affectées par la nature du ligande, et sont toujours comprises dans un domaine de fréquence restreint, quel que soit l'atome nucléophile lié au gallium.



Il s'agit là, d'une première approximation, puisque l'on ne tient pas compte de la symétrie propre du ligande. Cependant, LEWIS et ses coll (16), et GREENWOOD et coll (15) ont montré que le passage à un groupe C_s ne perturbe que légèrement le modèle approché C_{3v}. En particulier, la vibration de valence (E) est séparée en ses deux composantes, mais celles-ci ne sont idstantes que de quelques cm⁻¹ (13cm⁻¹ au maximum, dans le cas de la pyridine).

Dans le cas de GaCl₃, SbCl₃, on attribue facilement 390 cm⁻¹ à la vibration antisymétrique, mais le doute subsiste entre 344 et 359 cm⁻¹ pour la vibration symétrique. Il a pu être levé par la comparaison des spectres Raman de GaSbCl₆ et AlSbCl₆. L'existence d'une bande à 346 cm⁻¹ dans le second composé permet d'attribuer 344 cm⁻¹ à une vibration du groupe -SbCl₃, dans le premier. Inversement, la bande à 359 cm⁻¹ absente dans AlSbCl₆, correspond sans aucun doute à une vibration du groupe-GaCl₃ dans GaSbCl₆.

De plus la bande à 420 cm⁻¹ ne peut être attribuée qu'à une vibration de valence Ga-Cl, tout comme 390 cm⁻¹, car sa position nettement indépendante des autres bandes, ainsi que son intensité relativement importante, rendent peu probable son attribution à une combinaison ou un harmonique.

On se trouve ainsi en présence de trois bandes distinctes, correspondant aux vibrations de valence de -GaCl₃. Il faut par ailleurs souligner dès maintenant l'écart inhabituellement élevé (30 cm⁻¹) qui existe entre elles.

En ce qui concerne les vibrations de valence du groupe-SbCl₃, le même raisonnement est possible, sur la base du modèle L→SbCl₃. La vibration de valence symétrique sera placée à 344 cm⁻¹, comme cela a été conclu plus haut, et la vibration antisymétrique à 325 cm⁻¹.

Il reste cependant dans ce domaine de fréquences, les bandes non attribuées : 280 - 298 cm⁻¹, 335 cm⁻¹ et 382 cm⁻¹. La première, étant donné sa disparition dans l'état liquide, sa faible intensité et son aspect dentelé dans l'état solide (cf. Ga₂Br₄), doit correspondre à une combinaison avec des vibrations de réseau. La seconde, peut être considérée comme l'harmonique 2 x (169) (A₁). Le problème s'avère plus délicat en ce qui concerne la bande à 382 cm⁻¹. La seule combinaison pouvant correspondre à cette fréquence serait 235 + 146 cm⁻¹. Cependant son intensité comparée à celle des deux bandes qui se couplent, est trop importante, même en admettant une résonance de Fermi. Il s'agit plus probablement d'une vibration de valence de SbCl₃ (la troisième si on admet une levée de dégénérescence totale). Une comparaison avec le spectre Raman de AlSbCl₆ permet de confirmer cette hypothèse car on y retrouve très nettement la bande, à 384 cm⁻¹.

On peut résumer ce qui précède dans le tableau suivant :

GaCl ₄ ⁻ (Td)	→	-GaCl ₃ (C _s)
		A'' (420)
ν ₃ (F ₂)	↘	A' (390)
	→	A' (358)
SbCl ₃ (C _{3v})	→	-SbCl ₃ (C _s)
ν ₁ (A ₁)	→	A' (344)
ν ₃ (E)	↘	A'' (325)
	→	A' (382)

En ce qui concerne les vibrations de déformation, le problème est identique ; la comparaison avec AlSbCl₆, permet d'attribuer immédiatement 169 cm⁻¹ au groupe-SbCl₃.

Cependant, les domaines d'activité des vibrations de déformation des groupes-SbCl₃ et-GaCl₃ étant superposés, l'attribution proposée est moins rigoureuse.

Celle-ci est représentée dans le tableau suivant :



Il reste encore à identifier deux bandes situées à 204 et 235 cm^{-1} . S'agit-il de combinaisons ? L'intensité de la bande à 235 cm^{-1} est trop importante pour qu'on puisse répondre affirmativement d'autant plus qu'aucune combinaison simple ne conduit à ces valeurs.

Il est aussi peu probable de l'attribuer à une vibration de déformation correspondant aux angles formés par une quelconque liaison terminale (Ga-Cl ou Sb-Cl) et la liaison Ga-Sb, le domaine d'activité des vibrations de déformation ayant toujours été jusque là inférieur à 200 cm^{-1} .

La dernière hypothèse envisageable est qu'il s'agit de la vibration de valence Ga $\longleftrightarrow$ Sb, hypothèse qui sera discutée plus bas.

. β) Discussion

Il résulte de ce qui précède que la plupart des bandes expérimentales peuvent être attribuées à des mouvements d'une molécule de type ethane ; il n'en reste pas moins que certains points demeurent non satisfaisants.

En premier lieu on doit noter l'éclatement considérable que l'on est conduit à admettre pour ν_3 de GaCl_4^- . Il est évidemment trop important pour être considéré comme un simple effet de champ cristallin, mais il semble encore anormalement grand pour un effet de ligande, surtout lorsqu'on se réfère aux effets connus. On ne peut cependant pas conclure sur cette seule observation qualitative.

En second lieu, l'attribution de l'une des deux bandes 204 ou 235 cm^{-1} à la vibration de valence $\text{Ga} \leftarrow \text{Sb}$, est délicate. On ne sait rien en effet sur un tel groupement et la seule tentative que l'on puisse faire est d'en rechercher un ordre de grandeur à l'aide de relations semi empiriques. Un calcul de constante de force basé sur la relation de GORDY (19) :

$$k = 1,67 N (x_{\text{Ga}} x_{\text{Sb}} / d_{\text{Ga} \leftarrow \text{Sb}}^2)^{3/4} + 0,30$$

dans laquelle x_{Ga} et x_{Sb} sont respectivement les électro-négativités du gallium et de l'antimoine, $d_{\text{Ga} \leftarrow \text{Sb}}$ la distance supposée de la liaison $\text{Ga} \leftarrow \text{Sb}$, définie d'après la relation de STEVENSON et SCHOMAKER (20)

$$d_{\text{Ga} \leftarrow \text{Sb}} = r_{\text{Ga}} + r_{\text{Sb}} - 0,09 (x_{\text{Ga}} - x_{\text{Sb}})$$

et N , la multiplicité de cette liaison conduit à la valeur $k = 1,09 \cdot 10^5$ dyne/cm, ce qui correspond à une fréquence de 137 cm^{-1} , très différente de celles qui sont observées. Là encore, il est difficile de conclure.

En résumé, quoiqu'assez satisfaisante en ce qui concerne les vibrations de valence, la structure ethane ne semble pas permettre de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

. B/ Association par pont chlore

Comme le montre la fig. 3, ce type d'association est analogue à celui rencontré pour l'ion Ga_2Cl_7^- mais un groupement $-\text{SbCl}_2$ remplace ici l'un des groupements terminaux $-\text{GaCl}_3$. Il s'ensuit que la symétrie maximale de cette molécule est C_s .

Le choix entre les deux modèles de la fig. 3 sort du cadre de cette étude. Il convient de signaler que dans le second, où SbCl_3 est plan, un doublet électronique se place sur une orbitale p_z pure ou possédant un léger caractère d_z^2 ; son énergie doit donc être supérieure à la seconde.

Sur la base du groupe ponctuel C_s , la représentation de la molécule $\text{Cl}_3\text{Ga}-\text{Cl}-\text{SbCl}_2$ est la suivante :

$$\Gamma_{C_s} = 11 A' + 7 A''$$

a) Attribution des fréquences

Pour faciliter l'attribution des fréquences, on peut admettre que la molécule résulte de la jonction par un sommet d'un ion GaCl_4^- et d'une molécule SbCl_3 . On obtient alors le tableau de corrélation II.

	C_s	Coordonnée interne
T_d $\left\{ \begin{array}{l} A_1 \\ F_2 \\ E \\ F_2 \end{array} \right.$	$A' (v_1)$ $2 A' (v_2 \text{ et } v_3) + A'' (v_{12})$ $A' (v_4) + A'' (v_{13})$ $2 A' (v_5 \text{ et } v_6) + A'' (v_{14})$	Δd (pont) $\Delta R + 2 \Delta r$ $\left. \begin{array}{l} 2 \Delta \gamma + 2 \Delta \rho + \Delta \alpha + \Delta \beta \\ - \text{Cond. Redondante} \end{array} \right\}$
C_{3v} $\left\{ \begin{array}{l} A_1 \\ E \\ A_1 \\ E \end{array} \right.$	$A' (v_7)$ $A' (v_8) + A'' (v_{15})$ $A' (v_9)$ $A' (v_{10}) + A'' (v_{16})$	Δk (pont) $2 \Delta \ell$ $\left. \begin{array}{l} \Delta \psi + 2 \Delta \chi \end{array} \right\}$
Jonction	$A' (v_{11})$ $2 A'' (v_{17} \text{ et } v_{18})$	$\Delta \delta$ $\Delta \tau + \Delta \epsilon$

TABLEAU II

On voit d'après ce tableau que l'attribution des vibrations du groupe terminal $-GaCl_3$ est la même que pour la structure ethane ; on a donc :

$$2 A' (390 \text{ et } 358) + A'' (420)$$

Une première et importante constatation doit alors être faite : les fréquences des vibrations de valence du groupe terminal $-GaCl_3$ dans $GaSbCl_6$ sont très voisines de celles que l'on observe dans le cas de l'ion $Ga_2Cl_7^-$, où apparaît le pont chlore ; on peut en effet comparer :

$$\begin{aligned} \gamma \quad Ga_2Cl_7 &= 412 - 390 - 367 \text{ cm}^{-1} \\ \text{et } GaSbCl_6 &= 420 - 390 - 358 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Des trois vibrations du groupe $SbCl_3$, obtenues dans le cas de la structure ethane, deux correspondent maintenant à $-SbCl_2$ et la troisième à la vibration du point v_7 (coordonnée interne k).

TABLEAU III

Ga Sb Cl₆

Structure pontée		I. R	R	Structure éthane	
		ν_{12} 418			
400	$\nu_3 \text{GaCl}_4^-$		ν_2 390		$\nu_3 \text{GaCl}_4^-$
			ν_8 382		
	$\nu_1 \text{GaCl}_4^-$		ν_3 358		$\nu_1 \text{GaCl}_4^-$
	$\nu_1 \text{SbCl}_3$		ν_{15} 344		$\nu_1 \text{SbCl}_3$
			$2\nu_5$ 335		
300	$\nu_3 \text{SbCl}_3$	ν_7 325			$\nu_3 \text{SbCl}_3$
			$\nu + R$ 290		
			ν_1 235		
200			$2\nu_{11}$ 204		
	$\nu_2 \text{SbCl}_3$				$\nu_2 \text{SbCl}_3$
			ν_8 169 ν_5 165		
	$\nu_4 \text{GaCl}_4^-$		ν_{10} 152		$\nu_4 \text{GaCl}_4^-$
	$\nu_4 \text{SbCl}_3$		ν_6 146		$\nu_4 \text{SbCl}_3$
	$\nu_2 \text{GaCl}_4^-$		ν_4 128		$\nu_2 \text{GaCl}_4^-$
100					

Cette vibration, ainsi que celle provenant de Ga-Cl, ν_1 , (coordonnée interne δ) correspondent, comme on l'a déjà signalé dans le cas de Ga_2Cl_7^- , aux mouvements symétrique et antisymétrique du pont, et tous deux sont abaissés en fréquence.

Pour cette raison, on attribuera cette fois 382 et 344 cm^{-1} aux vibrations terminales $-\text{SbCl}_2$, et 325 cm^{-1} à la vibration antisymétrique du pont, étant donné son intensité en IR. Par contre la bande à 235 cm^{-1} , faible en IR et intense en Raman, sera attribuée au mouvement symétrique du pont.

Il est évident que l'attribution des vibrations de déformation ne sera pas modifiée par rapport à la structure éthane en ce qui concerne les groupes terminaux.

β) Discussion

Le modèle ponté constitue donc une base d'attribution très satisfaisante, et de plus, permet de résoudre les difficultés rencontrées dans le cas de la structure éthane. Il rend compte en particulier des bandes expérimentales 235 et 204 cm^{-1} . La première correspond à la vibration de valence symétrique du pont, et la seconde, à l'harmonique de la vibration de déformation du pont. En effet de nombreux auteurs, et plus particulièrement WALRAFEN (21), ont signalé dans l'étude de composés pontés, l'apparition de l'harmonique $2 \nu_{11}$ (variation de la coordonnée interne δ).

Il est donc logique d'attribuer 204 cm^{-1} à cette harmonique, ce qui conduit à la valeur très acceptable de 102 cm^{-1} pour ν_{11} (déformation du pont).

Conclusion :

L'hypothèse d'une structure pontée permet une attribution cohérente et très satisfaisante de toutes les bandes observées, aussi bien en ce qui concerne leur position que leur activité, quoique la structure éthane ne puisse cependant pas être définitivement rejetée. Le tableau III représente les attributions proposées dans les deux cas.

LE BROMURE DOUBLE DE GALLIUM ET D'ANTIMOINE

1°/ RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les fig. 4a et 4b représentent les spectres IR et Raman du bromure double de gallium et d'antimoine dans les états liquide et solide.

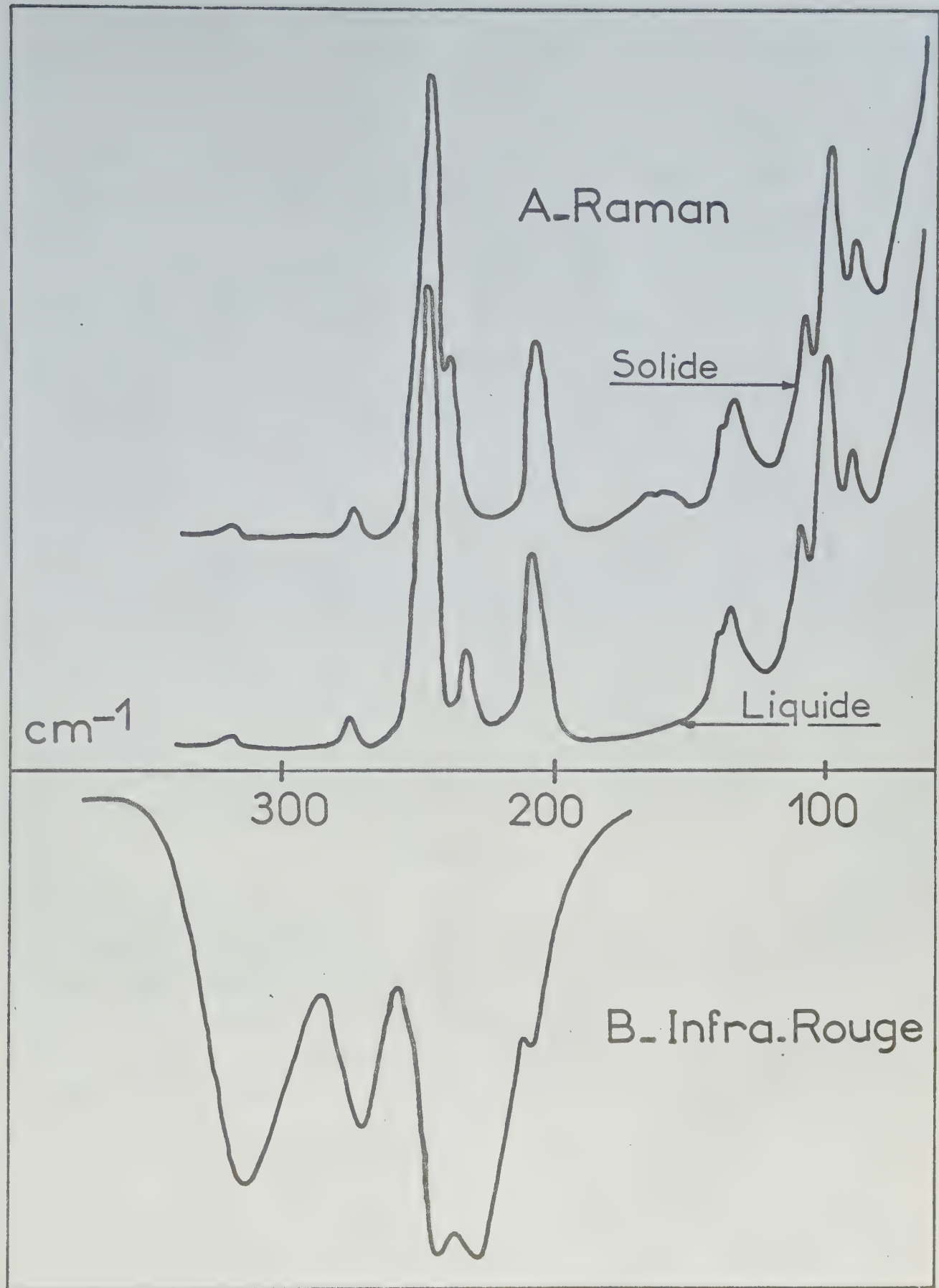


Fig. 4

La fig. 5 présente à titre comparatif le spectre Raman de AlSbBr_6 cristallisé. Le tableau IV reprend les fréquences caractéristiques.

GaSbBr_6 Cristallisé		Liquide	AlSbBr_6 cristallisé
IR	R	R	R
312	320	320	390
270	275	275	362
245	246	246	280
225	243	241	246
208	208	232	242
	160-70	208	232
	140	140	
	134	134	211
	109	109	132
	100	100	118
	90	90	99
			90

TABLEAU IV

On remarque qu'il y a une légère dissociation du composé dans l'état liquide ; en effet les bandes propres de SbBr_3 libre y apparaissent faiblement (232 et 242 cm^{-1}).

Le massif à $160-170 \text{ cm}^{-1}$ dans le produit cristallisé correspond ici aussi à une combinaison avec des vibrations de réseau, car il disparaît dans l'état liquide.

2° / STRUCTURES POSSIBLES /

Le raisonnement suivi est en tout point identique à celui développé dans le cas du chlorure double. Le tableau V rend compte des attributions proposées dans le cas des deux structures possibles "ethane" et "pontée".

La comparaison des spectres de GaSbBr_6 et AlSbBr_6 a encore permis de définir sans ambiguïté les bandes correspondant aux vibrations du groupe terminal- SbBr_3 ($246, 243, 100 \text{ cm}^{-1} \dots$).

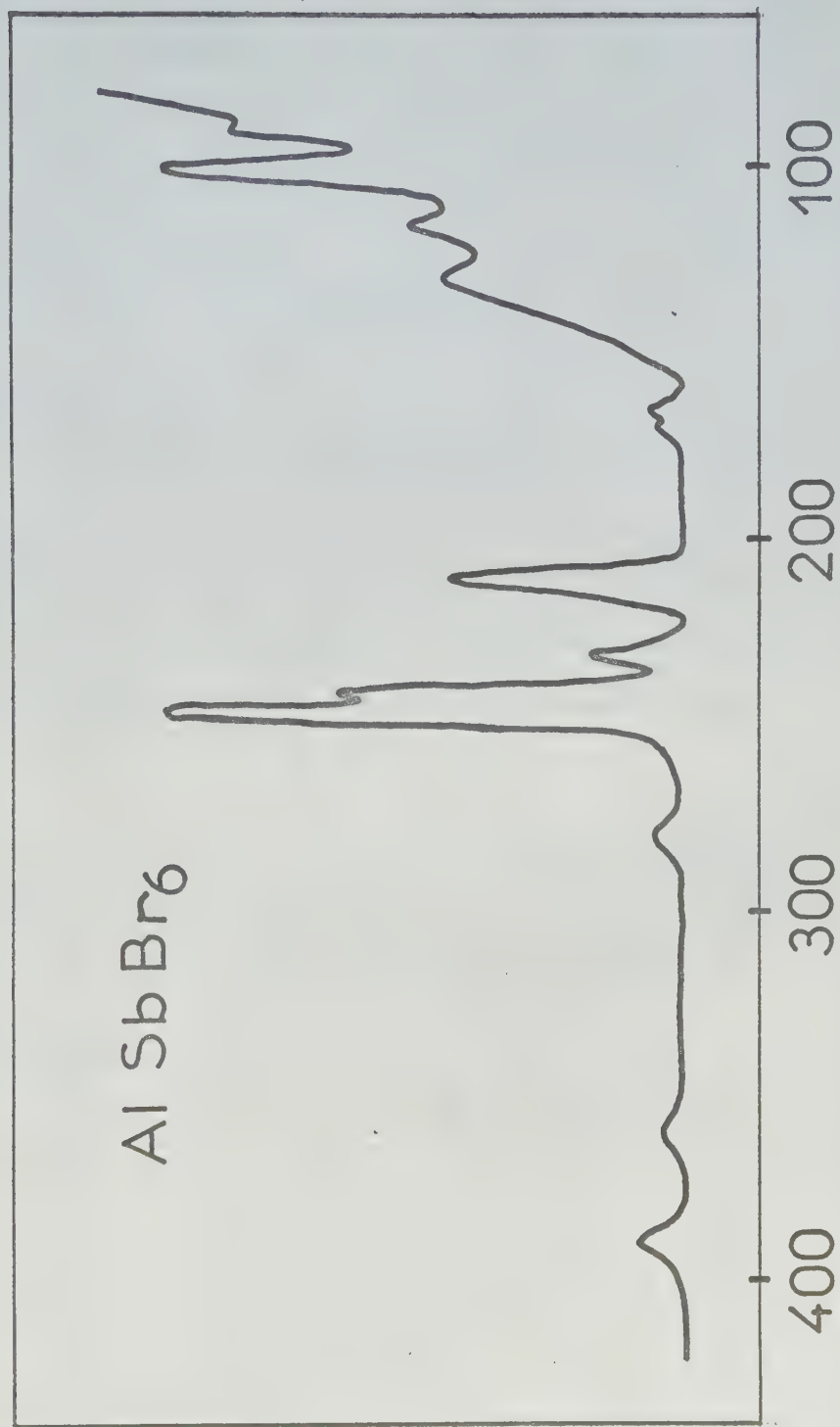


Fig. 5

TABLEAU V

Ga Sb Br₆

Structure Pontée		I. R	R	Structure Ethane	
300—	$V_3 GaBr_4^-$	$V_{12} 312$			$V_3 GaBr_4^-$
		$V_2 270$			
	$V_1 SbBr_3$		$V_8 246$		$V_1 SbBr_3$
	$V_3 SbBr_3$	$V_7 225$	$V_{15} 243$		$V_3 SbBr_3$
	$V_1 GaBr_4^-$		$V_3 208$		$V_1 GaBr_4^-$
200—					
			$V+R 165$		
			$V_1 140$		
	$V_4 GaBr_4^-$		$2V_{11} 134$		$V_4 GaBr_4^-$
	$V_2 SbBr_3$		$V_5 109$		$V_2 SbBr_3$
100—			$V_6 + V_9 100$		
	$V_4 SbBr_3$		$V_{14} + V_{10} 90$		$V_4 SbBr_3$

On retrouve en outre l'harmonique $2 \nu_{11}$ à 134 cm^{-1} ce qui conduit à une valeur de 68 cm^{-1} pour la fréquence de vibration de déformation du pont.

Les vibrations de valence symétrique ν_7 et antisymétrique ν_1 du pont seraient respectivement à 140 et 225 cm^{-1} .

L'IODURE DOUBLE DE GALLIUM ET D'ANTIMOINE

1°/ RESULTATS EXPERIMENTAUX

La fig. 6 représente les spectres IR et Raman de l'iodure double de gallium et d'antimoine cristallisé. Le tableau VI reprend les fréquences caractéristiques.

GaSbI ₆ cristallisé	
IR	Raman
252	250
218	189
	164
	148
	143
	129
	103
	90

TABLEAU VI

Le point de fusion du composé étant relativement élevé (146°C), le produit n'a pas été étudié dans l'état liquide.

2°/ STRUCTURES POSSIBLES :

Le tableau VII présente l'ensemble des attributions proposées sur la base des structures "ethane" et "pontée".

Dans l'hypothèse de la structure pontée, les vibrations de valence du pont sont à $148 (\nu_7)$ et $103 \text{ cm}^{-1} (\nu_1)$.

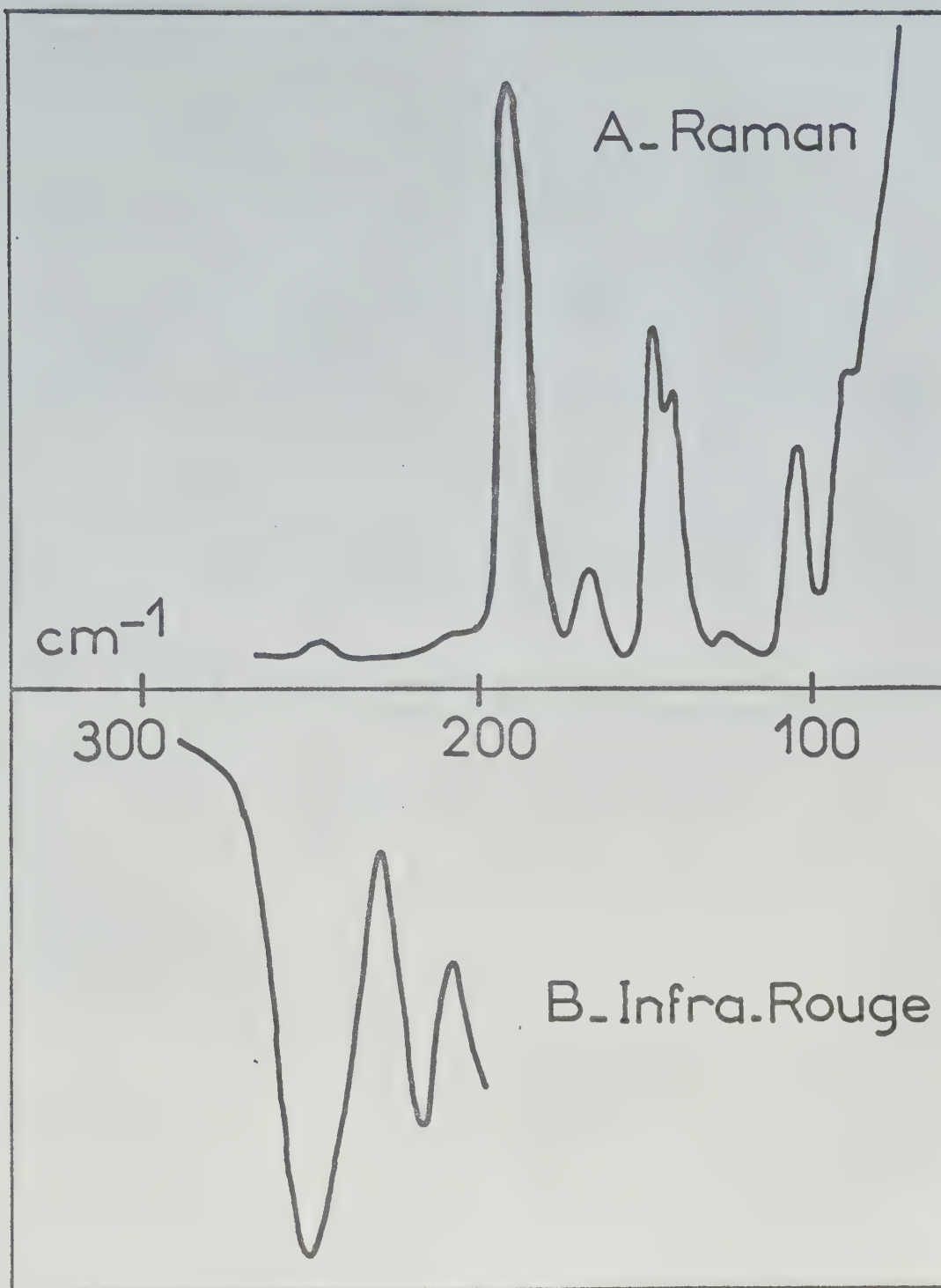


Fig. 6

TABLEAU VII

Ga Sb I₆

	Structure Pontée	I.R	R	Structure Ethane
300				
		V ₁₂ 252		
V ₃ GaI ₄ ⁻				V ₃ GaI ₄ ⁻
		V ₂ 218		
200			V ₈ 189	
V ₁ SbI ₃			V ₁₅ 164	V ₁ SbI ₃
V ₁ GaI ₄ ⁻			V ₃ 143	V ₁ GaI ₄ ⁻
V ₃ SbI ₃			V ₇ 148	V ₃ SbI ₃
			V+R 129	
100			V ₁ 103	
V ₄ GaI ₄ ⁻			V ₅ 90	V ₄ GaI ₄ ⁻

La bande à 129 cm^{-1} , apparaissant faiblement en Raman, peut correspondre, soit à la combinaison (avec les vibrations de réseau) signalée dans les deux cas précédents, soit à l'harmonique $2\nu_{11}$. Néanmoins dans ce dernier cas, la vibration de déformation du pont se situerait à 65 cm^{-1} , ce qui paraît trop élevé. Si l'on considère l'évolution énergétique de cette déformation lors du passage du chlorure double (102 cm^{-1}), au bromure (68 cm^{-1}), on est conduit à admettre pour l'iodure une fréquence voisine de 45 à 50 cm^{-1} . L'harmonique $2\nu_{11}$ doit donc se situer au dessous de 100 cm^{-1} (fig. 7).

ETUDE GENERALE ET CONCLUSION

En résumé, la spectroscopie de vibration, quoique simplifiant considérablement le problème, ne permet pas une option définitive quant à la structure des halogénures doubles de gallium et d'antimoine.

Les seules structures qui peuvent être retenues sont celles à liaison Sb : $\rightarrow$ Ga (type ethane) et celles à pont halogène Sb-X : $\rightarrow$ Ga.

L'examen du diagramme de corrélation des fréquences expérimentales des trois halogénures doubles (fig. 7) permet d'affirmer qu'ils ont la même structure.

Certaines conclusions sont cependant en faveur de la structure pontée, parmi lesquelles :

a) l'important glissement en fréquence observé dans le cas des vibrations de valence du groupement terminal -GaCl_3 , voisin de celui rencontré dans l'ion Ga_2Cl_7^- .

b) la possibilité d'attribution de toutes les bandes expérimentales, et en particulier celles du pont sur la base de ce modèle.

c) l'absence d'une bande attribuable à la vibration Ga-Sb, qui devrait apparaître à peu près dans le même domaine dans tous les spectres. En effet quoique l'attribution de la bande 235 cm^{-1} à cette vibration soit rejetée sur la base assez peu solide des règles de GORDY, il n'en demeure pas moins que son évolution de 235 à 103 cm^{-1} semble beaucoup trop importante pour être imputable au chargement progressif de l'antimoine et du gallium. Elle doit donc être attribuée à une interaction avec l'halogène.

Néanmoins il n'est pas impossible que la structure "ethane" existe dans l'état gazeux et la structure "pontée" dans l'état solide, ce qui évite ainsi toute contradiction avec les résultats de diffraction

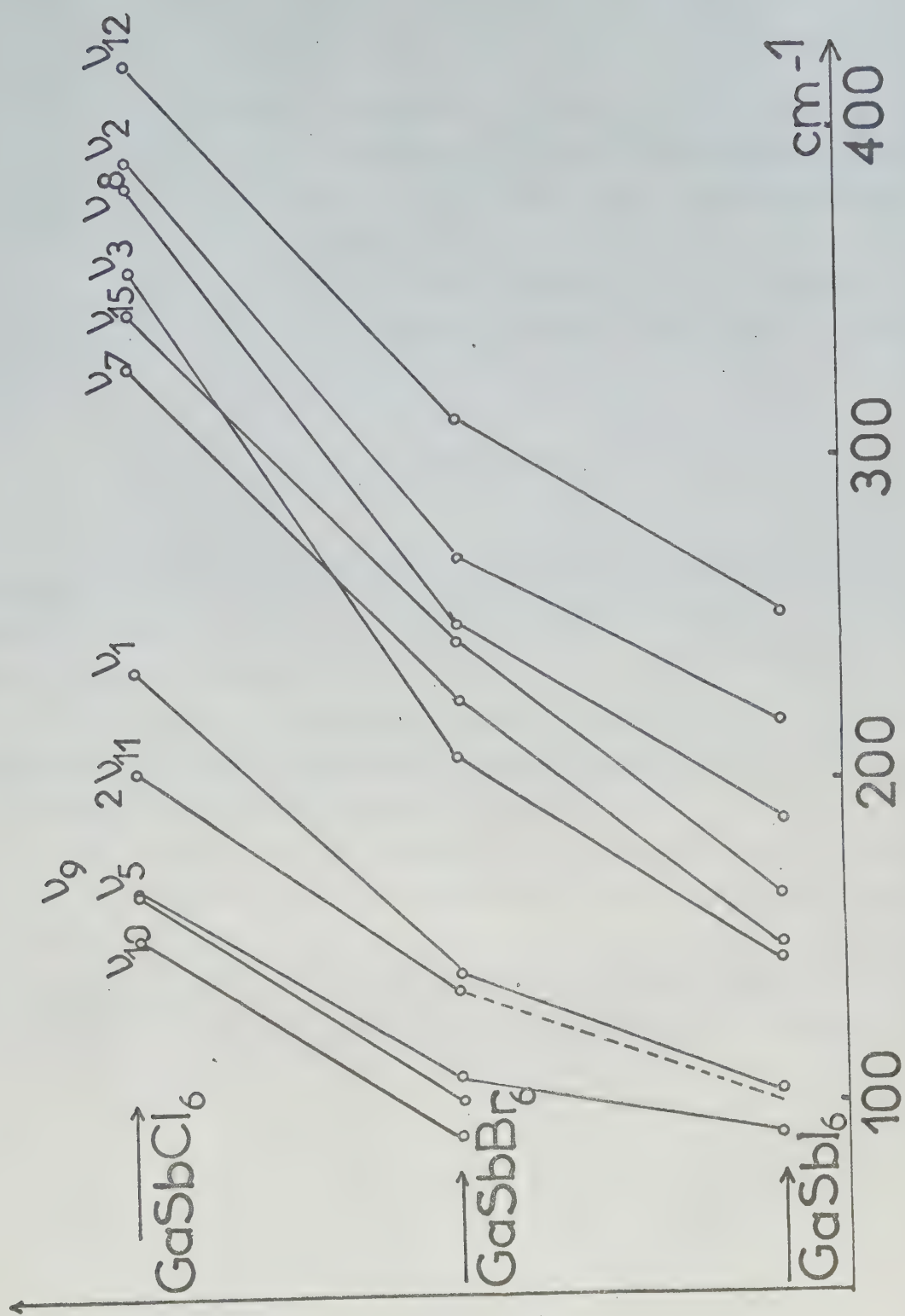


Fig 7

électronique de SPIRIDONOV et MALKOVA (18), bien que ces derniers n'aient basé leur étude que sur la confrontation de deux modèles "ethane" et "doublement ponté" (type B_2H_6 ou Ga_2Cl_6) et n'aient fait aucune mention de la structure "pontée" proposée ici.

On ne peut qu'insister, pour terminer, sur la nécessité de l'emploi d'autres techniques d'approche (RX, NQR) pour conclure de façon incontestable.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les trois produits ($GaSbCl_6$, $GaSbBr_6$ et $GaSbI_6$) sont préparés par addition équimolaire des halogénures constituants, dans un tube laboratoire que l'on scelle sous vide. Après fusion et homogénéisation le chlorure double est formé.

Le bromure et l'iodure double sont moins réactifs, et leur préparation nécessite des recuits de plusieurs heures à température élevée (cf. traitements d'analyse thermique : Réf. 1).

Les spectres ont été obtenus sur les spectromètres Raman PH-4 de la Coderg à laser He-Ne et IR 225 de Perkin Elmer, dans les conditions décrites par ailleurs.

Nous adressons nos remerciements au Professeur CASADEVALL qui nous a permis de disposer des spectromètres IR 225 de son laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) N.N. GREENWOOD, Adv. in Inorg. and Radionucl Chem. 1963 - 5 - 91
- 2) G.A. OLAH, "Friedel-Crafts and related reactions" Interscience Publishers - 1963
- 3) E. CHEMOUNI, M.H. MAGLIONE, A. POTIER, Bull. Soc. Chim. France - 1970 - 2 - 489
- 4) L. KOLDITZ et W. SCHMIDT, Z. Anorg. Chem. 1958 - 296 - 188
- 5) N.N. GREENWOOD, P.G. PERKINS, K. WADE, J. Chem. Soc. 1957 - 4345
- 6) J.C. COUTURIER, C.R. Acad. Sci. Paris (Série C) 1967 - 264
- 7) A.V. SUVOROV, A.S. MALKOVA et V.I. AVRORINA, Zh. Neorg. Khim - 1969 - 14 - 1374
- 8) KENDALL, CRITTENDEN et MILLER, J. Amer. Chem. Soc. 1923 - 45 - 963
- 9) N.N. GREENWOOD et K. WADE, J. Chem. Soc. 1957 - 1516
- 10) H. GERDING, J.A. KONINGSTEIN et E.R. VAN DER WORM, Spectrochim. Acta 1960 - 16 - 881
- 11) N.N. GREENWOOD et K. WADE, J. Chem. Soc. 1958 - 1663
- 12) N.N. GREENWOOD, Communication personnelle
- 13) E. CHEMOUNI (en cours d'impression)
- 14) P. TEXIER, Bull. Soc. Chim. de France, 1968, 11 - 4716
- 15) N.N. GREENWOOD, T.S. SRIVASTAVA, B.P. STRANGHAN, J. Chem. Soc. A 1966 - 699
- 16) J. LEWIS, J.R. MILLER, R.L. RICHARDS et A. THOMPSON, J. Chem. Soc. 1965 - 5850
- 17) A.J. CARTY, Canad. J. of. Chem. 1967 - 45 - 3187
- 18) V. SPIRIDONOV et A.S. MALKOVA, Zh. Strukt. Khim, 1969 - 10 - 332
- 19) W. GORDY, J. Chem. Phys., 1946 - 14-305
- 20) V. SHOMAKER et D.P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. 1941 - 63 - 37
- 21) G.E. WALRAFEN, J. Chem. Phys. 1963 - 40 - 2326

ANNEXE

DONNEES SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE DU
TRIBROMURE DE GALLIUM DIMERE

DONNEES SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE DE Ga_2Br_6

Parmi les différentes techniques qui permettent de déterminer sans ambiguïté le mode d'association des deux halogénures constituant le sel double, dans l'état solide, la cristallographie tient une place de choix.

Son application à de tels problèmes nécessite cependant une bonne connaissance de la structure cristalline des trihalogénures simples ; cette connaissance est d'ailleurs indispensable dans le cadre d'une interprétation complète des spectres de vibration.

Malheureusement en ce domaine, les données bibliographiques se rapportant aux halogénures des éléments III B et V B ne sont pas complètes, et présentent en particulier une carence totale en ce qui concerne le tribromure et le triiodure de gallium. Les résultats actuellement connus sont rassemblés dans le tableau I.

La première étape de ce travail portera sur l'étude du tribromure de gallium dimère.

PREPARATION DE L'ECHANTILLON ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'agressivité et l'hygroscopicité du produit, liées à la difficulté d'obtention et de conservation des monocristaux, rendent cette étude très délicate.

La cellule porte-échantillon utilisée, parfaitement étanche, est représentée sur la figure 1. Le produit, préalablement pulvérisé et tamisé entre 80 et 100 meshes, est introduit et tassé dans la partie supérieure de la cellule ; on adapte alors le socle, après avoir intercalé un joint en polyéthylène. Le côté portant la plaquette de Beryllium est exposé aux R.X. ; dans le domaine étudié ($80^\circ > 2\theta > 0^\circ$) cet élément ne présente que 2 incidences de Bragg, pour les valeurs de $\theta = 25^\circ 33'$, et $26^\circ 35'$.

Les rayons X provenant d'une anticathode de cuivre fonctionnant sous 24 mA et 36 KV, sont filtrés par un écran de Nickel.

Le générateur est un appareil Philips PW 1010/80 équipé avec table d'enregistrement et diffractomètre à compteur, sans monochromateur.

Les diffractogrammes enregistrés ont été comparés à ceux obtenus sur film en chambre de Debye et Seherer, de façon à limiter l'influence des facteurs externes sur la position et l'intensité des raies.

Composé	Symétrie	Paramètres Cristallins (Å)	Remarques	Ref.
Al Cl ₃	Mono. C _{2/m}	a = 5,92 ; b = 10,22 ; c = 6,16 ; β = 108°	feuilletés, n = 4	1
Al Br ₃	Mono. P _{2₁/a}	a' = 10,20 ; b = 7,09 ; c = 7,48 ; β = 96°	Br en HC, n = 4	2
Ga Cl ₃	Tri. P ₁ ⁻	[a = 6,94 ; b = 6,84 ; c = 6,82 α = 119,5 ; β = 90,8 ; γ = 118,6]	Cl en HC, n = 2	3
In Cl ₃	Mono. C _{2/m}	a = 6,41 ; b = 11,10 ; c = 6,31 ; β = 109°8	feuilletés, n = 4	4
In I ₃	Mono. P _{2₁/C}	a = 9,84 ; b = 6,10 ; c = 12,19 ; β = 107°7	I en CFC, n = 4	5
As Br ₃	Orthor. P _{2₁2₁2₁}	a = 4,33 ; b = 10,24 ; c = 12,20	Mol. individ., n = 4	6
As I ₃	Rhom. R ₃ ⁻	[a = 8,269 ; α = 51°41' a _H = 7,208 ; C _H = 21,436]	n = 2 } Mol. ind. n = 6	7
Sb Cl ₃	Ortho. Pbnm	a = 6,37 ; b = 8,12 ; c = 9,47	Mol. ind. n = 4	8
Sb Br ₃ (P)	Ortho. Pbnm	a = 6,68 ; b = 8,25 ; c = 9,96	Mol. ind. n = 4	9
Sb I ₃	Rhom. R ₃ ⁻	[a = 8,20 ; α = 54°18' a _H = 7,48 ; C _H = 20,90]	n = 2 } Coordin. 6 n = 6 } déformée	10

Tableau I

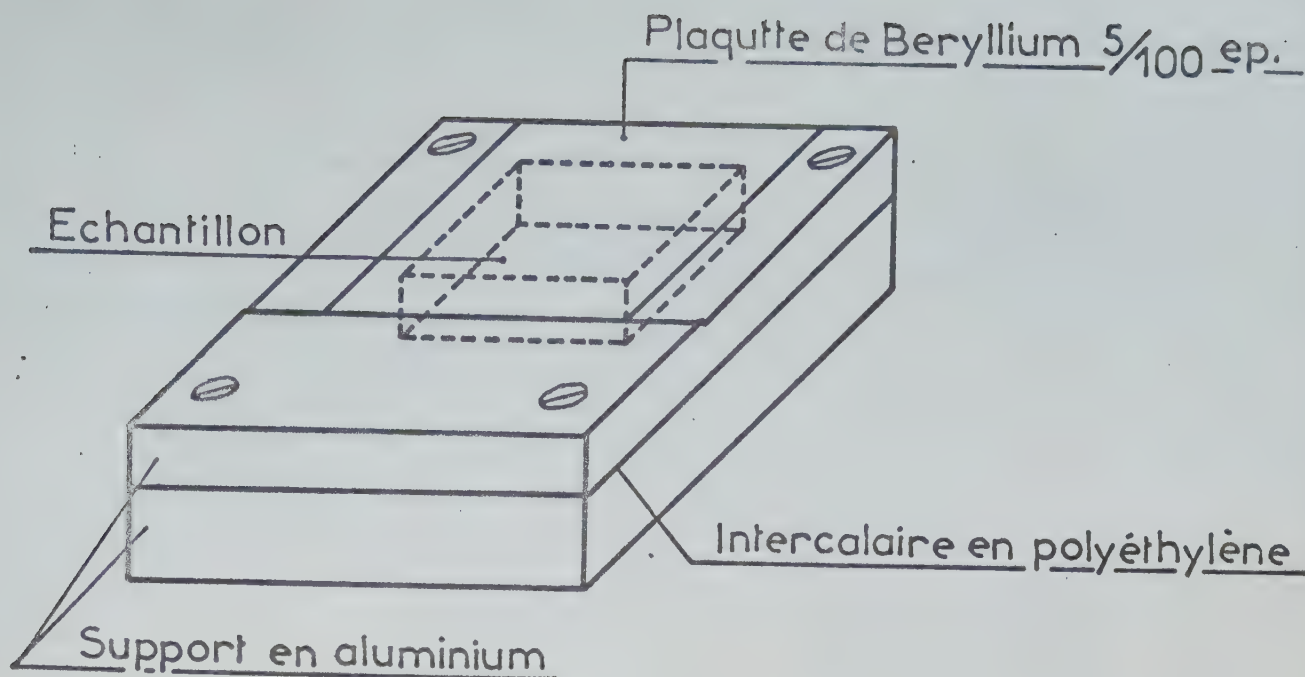


Fig.1

MESURE DE LA DENSITE

La densité à l'état solide du tribromure de gallium a été déterminée par picnométrie au moyen de l'appareil décrit par D. ROUSSELET ⁽¹¹⁾, le liquide picnométrique utilisé étant le fluorolube T 80.

La densité mesurée est égale à $3,83 \pm 0,02$, à comparer à la valeur trouvée par KLEMM et TILK 3,69, seule donnée bibliographique ⁽¹²⁾.

RESULTATS ET DISCUSSION

D'après les diagrammes de Laüe, le cristal a comme éléments de symétrie maximum des axes d'ordre 2 ; leur nombre et leur position respective indiquent qu'il appartient au système orthorhombique.

Les diagrammes de cristal tournant conduisent à un paramètre de 5,7 Å.

Les clichés de Weissenberg confirment le système orthorhombique et permettent d'obtenir les valeurs des deux autres paramètres = 11,0 et 16,9 Å. De plus la détermination des extinctions expérimentales à partir de ces clichés conduit aux règles suivantes :

$$\begin{array}{ll}
 \& h00(h = 2n) & 0k1(k = 2n) \\
 & 0h0(h = 2n) & h01(1 = 2n) \\
 & 001(1 = 2n) & hk0(h = 2n)
 \end{array}$$

caractéristiques du groupe d'espace $Pbca$ (D_{2h}^{15})

L'affinement des paramètres a été effectué sur les raies du diffractogramme de poudres, par un programme d'optimisation (en FORTRAN sur IBM 360/40) basé sur la relation donnant les distances réticulaires en système orthorhombique.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

θ mesuré	hkl	θ calculé	θ mesuré	hkl	θ calculé
5,23	200	5,22	19,47	404	19,48
8,44	102	8,45	21,32	800	21,34
8,82	302	8,82	22,37	522	22,38
10,48	400	10,48	22,63	620	22,64
13,28	402	13,26		514	22,65
13,75	411	13,74	22,94	802	22,94
	312	13,76		024	22,93
14,74	113	14,71	26,86	332	26,85
15,47	502	15,48		225	26,85
	412	15,46	26,94	912	26,95
15,75	020	15,75	27,44	133	27,42
15,82	600	15,84		316	27,46
15,87	511	15,89	28,37	822	28,36
16,22	004	16,23	33,08	830	33,10
17,99	122	17,98	37,00	916	36,99
	413	17,99			

TABLEAU - II -

L'ensemble des indexations obtenues, reproduites dans le tableau II, vérifie les règles d'extinction du groupe Pbca.

Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 16,95 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 5,68 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 11,03 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ V &= 1061,92 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

La densité calculée à partir de ces valeurs est égale à 3,87 (valeur expérimentale 3,83), si l'on admet l'existence de 8 molécules de GaBr_3 par maille. En fait, comme cela a déjà été indiqué, le tribromure de gallium est dimère dans l'état solide ; la maille élémentaire contient donc 4 molécules Ga_2Br_6 . D'après les tables internationales de Radiocristallographie, ces dimères conservent leur centre de symétrie (groupe ponctuel) et celui-ci coïncide avec le centre de symétrie du groupe d'espace. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par spectroscopie de vibration (cf. 2ème partie).

En conclusion, il est important de souligner que cette étude n'est qu'une première ébauche, qu'elle doit être, dans une première étape, poursuivie sur le plan structural, et dans une seconde, appliquée à la confirmation de la structure proposée pour les halogénures doubles dans l'état solide.

B I B L I O G R A P H I E

- 1°/ J.A.A. KETELAAR, MAC GILLAVRY, et RENES: Rec. Trav. Chim. P-B.
1947, 86, 501.
- 2°/ P.A. RENES, et MAC GILLAVRY: Rec. Trav. Chim. P-B. 1945, 64, 275.
- 3°/ S.C. WALLWORK et I.J. WORRALL: J. Chem. Soc. 1965, 1816.
- 4°/ D.H. TEMPLETON et CARTER: J.. Phys. Chem. 1954, 58, 940.
- 5°/ J.D. FORRESTER, A. ZALKIN, et D.H. TEMPLETON: Inorg. Chem. 1964
3, 63.
- 6°/ J. TROTTER: Zeits. fur Krist. 1965, 122, (S) 230.
- 7°/ J. TROTTER: Zeits. fur Krist. 1965, 121, (S) 81.
- 8°/ I. LINDQVIST et A. NIGGLI: J. Inorg. Nucl. Chem. 1956, 2, 345.
- 9°/ D.W. CUSHEN et R. HULME: J. Chem. Soc. 1962, 2218.
- 10°/ J. TROTTER et T. ZOBEL: Zeits. fur Krist. 1966, 123, 67.
- 11°/ D. ROUSSELET: Thèse Montpellier, 1969.
- 12°/ K. KLEMM et TILK: Z. Anorg. Chem. 1932, 207, 161.

CONCLUSION

Les interactions des halogénures de gallium avec les halogénures d'antimoine ont fait, dans ce travail, l'objet d'une étude thermodynamique et d'une étude structurale .

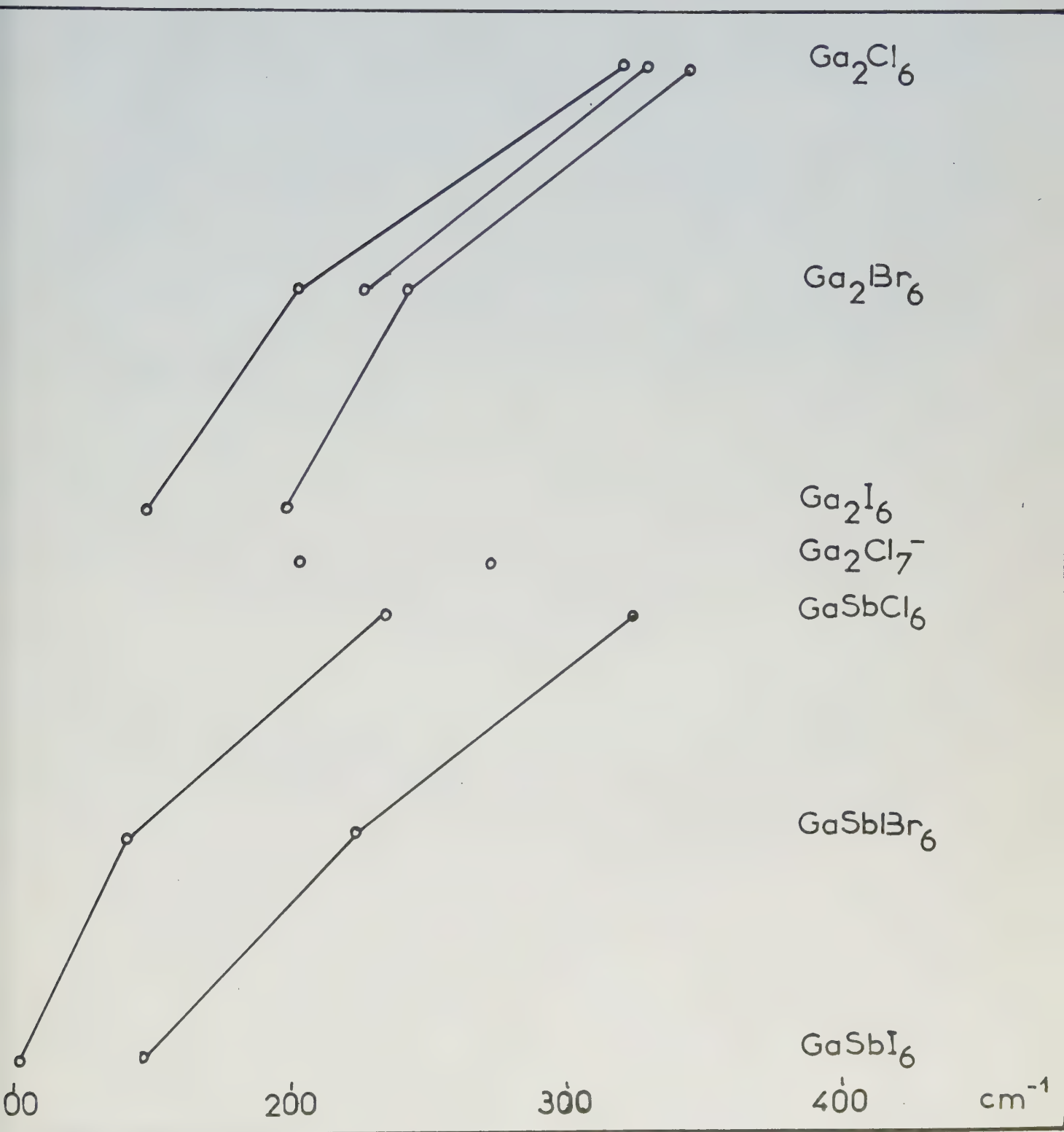
Au point de vue thermodynamique, la détermination par analyse thermique mixte des binaires $\text{Ga X}_3 - \text{Sb X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) a permis de mettre en évidence, dans chaque cas , un composé 1/1 à fusion congruente .

Les enthalpies de fusion et les chaleurs spécifiques des neuf composés ont été mesurées par microcalorimétrie. L'ensemble de ces données thermochimiques, associé aux résultats de mesures de tension de vapeur dans le système $\text{Sb Cl}_3 - \text{Ga Cl}_3$, obtenus au laboratoire , a permis le calcul des différentes fonctions thermodynamiques caractéristiques de ces solutions (activités, enthalpies de mélange, potentiels chimiques ...) .

Cette étude est complétée par celle des équilibres liquide-solide dans les binaires mixtes $\text{Ga Cl}_3 - \text{Sb I}_3$ et $\text{Ga I}_3 - \text{Sb Cl}_3$. Si le premier est un vrai binaire , à simple eutexie , sans réaction entre les constituants , le second est remarquable par sa complexité . Seule la spectroscopie raman liée à l'analyse thermique a permis d'en donner une interprétation satisfaisante : il s'agit en fait d'un pseudobinaire , coupe diagonale d'un diagramme quaternaire $\text{Ga I}_3 - \text{Ga Cl}_3 - \text{Sb Cl}_3 - \text{Sb I}_3$, ce qui traduit l'échange total d'halogène entre les deux constituants .

Du point de vue structural, la détermination du mode d'association des deux constituants de l'halogénure double a nécessité une étude complète, par spectroscopie IR et Raman dans l'état solide, des trihalogénures d'antimoine, dihalogénures et trihalogénures de gallium , ainsi que de l'ion Ga_2Cl_7^- dans lequel l'existence d'un pont $\text{Ga} - \text{Cl} - \text{Ga}$ a été nettement démontrée.

En ce qui concerne les halogénures doubles eux mêmes , la spectroscopie



de vibration , bien qu'ayant considérablement simplifié le problème, n'a pas permis une option définitive entre les structures "éthane" et "pontée" , cette dernière conduit, cependant, à un ensemble d'attribution beaucoup plus cohérent.

De plus , en faveur de la structure "pontée" , on peut encore citer l'ionisation en milieu liquide du composé 1/1 et l'échange d'halogène observé dans le binaire Ga I₃ - Sb Cl₃ dont le mécanisme réactionnel est facilement compréhensible par l'existence d'un pont halogène .

Enfin l'évolution des fréquences du pont dans la série Ga₂X₆ , Ga Sb X₆ comparée à sa position dans l'ion Ga₂Cl₇⁻ est assez significative ; il apparaît nettement sur la figure ci-contre, que le pont de Ga₂Cl₇⁻ est plus faible que celui de GaSbCl₆, lui même plus faible que celui de Ga₂Cl₆. Ceci est directement reliable au fait que Ga⁺(Ga₂Cl₇⁻) est un composé à fusion non congruente alors que GaSbCl₆ est congruent et que Ga₂Cl₆ existe encore sous forme dimère, en phase vapeur.

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le
Le Doyen de la Faculté
des Sciences

